

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur Ingénieur

par

Daniel SALLET

Ingénieur du Conservatoire National
des Arts et Métiers

Contribution à l'étude de la chimiluminescence des esters oxaliques et
à la réalisation de nouvelles sources lumineuses.

Soutenue le 31 Mai 1976 devant la Commission d'Examen

MM. M. KERFANTO

A. ETIENNE

A. FOUCAUD

C.R. GUERILLOT

Président

} Examineurs

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur Ingénieur

par

Daniel SALLET

Ingénieur du Conservatoire National
des Arts et Métiers

Contribution à l'étude de la chimiluminescence des esters oxaliques et
à la réalisation de nouvelles sources lumineuses.

Soutenue le 31 Mai 1976 devant la Commission d'Examen

MM. M. KERFANTO

A. ETIENNE

A. FOUCAUD

C.R. GUERILLOT

Président

} Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué pour la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Délégation Ministérielle pour l'Armement). Le sujet m'a été proposé par Monsieur C.R. GUERILLOT, Professeur à l'Université de Rennes. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses encouragements et les conseils efficaces qu'il m'a constamment prodigués.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur M. KERFANTO, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, de l'honneur qu'il me fait en présidant la commission d'examen.

Monsieur A. ETIENNE, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, a bien voulu examiner ce travail et lui accorder l'appui de sa haute autorité en acceptant de se joindre au jury. Je le prie de vouloir bien agréer l'expression de ma déférente gratitude.

Monsieur A. FOUCAUD, Professeur à l'Université de Rennes, m'a fait l'honneur d'accepter de participer au jury. Je voudrais lui exprimer ici mes très respectueux remerciements.

Que toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Théorique, particulièrement Madame M. CAVRET et Mademoiselle M.C. REVEILLE pour leur collaboration active et efficace et Monsieur A. BOTREL pour son aide constante, trouve ici l'expression de ma profonde sympathie pour l'esprit de camaraderie dont elle a toujours fait preuve.

C'est à Mesdames JAEGER et FEUILLET que je dois la présentation de ce mémoire. Je les en remercie sincèrement.

- INTRODUCTION -

Une molécule excitée dans un état singulet peut émettre une énergie lumineuse en revenant à son état fondamental. Si l'excitation de cette molécule est provoquée par une radiation (visible ou ultraviolette), le phénomène lumineux est la fluorescence tandis que si elle est provoquée par des électrons c'est l'électroluminescence, par des rayons γ , la scintillation, et par frottement, la triboluminescence. Enfin, lorsque cette excitation trouve son origine au cours d'une réaction chimique, il s'agit de chimiluminescence. Dans tous les cas, l'intensité lumineuse est supérieure à celle que prévoit la loi de rayonnement du corps noir de PLANCK.

A l'heure actuelle, la chimiluminescence constitue un pôle d'intérêt pour de nombreuses recherches :

- Au point de vue théorique, tout d'abord, depuis la découverte du phénomène et l'amorce d'une compréhension du mécanisme, des composés chimiques intermédiaires ont été isolés ou identifiés. D'autre part, l'étude du phénomène activation-désactivation du fluorescent peut apporter des renseignements précieux sur le mécanisme d'excitation.

- L'aspect biologique est important puisqu'un grand nombre d'organismes vivants, surtout dans les mers, sont susceptibles d'émettre un rayonnement lumineux appelé bioluminescence.

- L'intérêt analytique n'est pas moindre puisque des techniques de dosages, basées sur la chimiluminescence, permettent de détecter de très faibles quantités de substances avec une précision acceptable.

- Enfin, au point de vue pratique, la réalisation de sources lumineuses est envisagée.

De telles sources ne sont pas compétitives (du fait de leur prix de revient) avec l'éclairage électrique. Toutefois, il est possible de prévoir certaines utilisations dans lesquelles l'emploi d'une source chimiluminescente serait préférable à celui d'une lampe à incandescence. Ces utilisations particulières mettraient à profit les qualités des systèmes chimiluminescents : fiabilité de fonctionnement, adiabaticisme, autonomie etc...

C'est dans ce but que le présent travail a été réalisé. Nos résultats sont divisés en deux parties distinctes. Dans la première, la chimiluminescence des esters oxaliques est étudiée de façon systématique, les conclusions de ces travaux devant permettre une interprétation générale du phénomène. Cette partie comporte quatre chapitres :

- 1- Etat actuel des travaux sur la chimiluminescence - Mécanismes réactionnels.
- 2- Chimiluminescence des esters oxaliques - Etudes préliminaires.
- 3- Etude des facteurs modifiant la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle).
- 4- Essai d'interprétation du mécanisme réactionnel.

Dans la deuxième partie, nous définissons un système chimiluminescent, utilisable pour la signalisation temporaire, compte tenu, d'une part, des résultats précédemment obtenus et, d'autre part, des spécifications particulières de l'emploi.

NOTE PRELIMINAIRE

Pour une plus grande commodité, nous simplifions, dans certains tableaux de résultats, le nom chimique des esters oxaliques de la façon suivante:

Chaque substituant du cycle est représenté par son symbole chimique suivi du chiffre indiquant sa position (si cela est nécessaire, un préfixe multiplicatif précède le symbole chimique) ; puis suivent les lettres α -N, β -N ou P selon que le phénol de départ est respectivement l' α -naphtol, le β -naphtol ou le phénol lui-même. Pour rappeler que l'ester considéré est un dérivé de l'acide oxalique, nous faisons précéder les symboles décrits ci-dessus par le mot "oxalate".

Exemples :

oxalate de bis phényle	abrégé : oxalate P
oxalate de bis β -naphtyle	" : oxalate β -N
oxalate de bis (nitro-2 phényle)	" : oxalate NO ₂ -2 P
oxalate de bis (dichloro-2,4 phényle)	" : oxalate di-Cl-2,4 P
oxalate de bis (dichloro-2,5 nitro-4 phényle)	" : oxalate di-Cl-2,5 NO ₂ -4 P
oxalate de bis (dinitro-2,4 α -naphtyle)	" : oxalate di-NO ₂ -2,4 α -N

PREMIERE PARTIE

- CHAPITRE PREMIER -

I.- ETAT ACTUEL DES TRAVAUX SUR LA CHIMILUMINESCENCE. MECANISMES REACTIONNELS.

Les phénomènes lumineux ont toujours vivement excité la curiosité de l'homme. Il n'est donc pas surprenant de trouver dans les écrits de l'Antiquité et de la première littérature scientifique des comptes rendus d'observation de tels phénomènes. Pour la plupart, ces documents font état de la luminescence d'organismes vivants, animaux ou végétaux, et plus spécialement celle de la faune et de la flore marine.

Les premiers chimistes ont étudié ces phénomènes lumineux complexes, et, à la fin du 19^{ème} siècle, la chimiluminescence des corps chimiques purs a été mise en évidence. Ainsi, RADZISZEWSKI (1) a obtenu une lumière verte en oxydant la lophine (triphényl-2,4,5 imidazole) par l'oxygène ; d'autres imidazoles substitués présentent également des propriétés chimiluminescentes (2).

La découverte de RADZISZEWSKI incita les chimistes à rechercher d'autres composés chimiluminescents. Par ordre chronologique, citons : les réactifs de GRIGNARD (3), le siloxène $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ (4), l'oxygène singulet formé lors de la réaction du peroxyde d'hydrogène et de l'ion hypochlorite (5) et surtout le luminol (6). L'oxydation de l'amino-5 dihydro-2,3 phtalazine-dione-1,4 (luminol) par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur libère une lumière de couleur bleue. Bien que le rendement quantique soit très bas (de l'ordre de 1 %), cette réaction a été, durant de nombreuses années, l'une des plus efficaces et, en conséquence, a fait l'objet de nombreux travaux ; à l'heure actuelle, la chimiluminescence du luminol est parfaitement connue et reproductible.

D'autres composés, tout aussi importants, sont chimiluminescents. Ainsi, GLEU et PETSCH (7) ont étudié l'émission verte obtenue par oxydation, en milieu alcalin, de la lucigénine (dinitrate de N,N'-diméthyl bi-acridinium-9,9'). Les photo-oxydes (8), peroxydes formés par oxydation à la lumière d'un hydrocarbure polycyclique condensé, libèrent, par chauffage, une lumière chimiluminescente en perdant leur oxygène et en revenant à l'état d'hydrocarbure. De même, la décomposition de certains hydroperoxydes organiques émet de la lumière (9). Au contact de l'oxygène de l'air, le tétrakis(diméthyl-amino)éthylène libère une chimiluminescence bleu-vert (10).

Toutes ces émissions lumineuses ne dépassent que très rarement un rendement quantique de 1 % et le développement des tubes photomultiplicateurs très sensibles a encore permis l'étude de phénomènes moins efficaces qui, jusque-là, étaient passés inaperçus (11). Mais récemment, des systèmes chimiluminescents très efficaces ont été mis en évidence. Citons par exemple l'action du peroxyde d'hydrogène sur certains nitriles (12) ou sur le chlorure d'oxalyle (13). Cette dernière réaction, plus particulièrement étudiée (14) par les chercheurs de la Société American Cyanamid Company, a été généralisée à d'autres dérivés de l'acide oxalique. Ceux-ci possèdent des propriétés chimiluminescentes très intéressantes, toujours très supérieures à celles des systèmes jusque-là connus. Citons notamment : les anhydrides oxaliques (15) (rendement quantique 14 %), les phthalimido oxalates (16) (rendement 9 %), les oxamides (17) (rendement de l'ordre de 1 % pour l'oxamide le moins efficace, c'est-à-dire voisin de celui du luminol), les dipyridonyl glyoxals (18) (rendement 17 %) et surtout les oxalates de phényle substitué (19) (rendement 23 %).

Les esters oxaliques présentent les rendements les plus élevés ce qui explique l'intérêt que nous leur avons porté. Les premières recherches américaines (19) sur ce sujet sont assez complètes et nous donnons ci-dessous un résumé de ces travaux.

La réaction est effectuée en solution dans le phthalate de diméthyle au moyen d'eau oxygénée très concentrée (98 % en poids) en présence d'un fluorescent. Les esters oxaliques les plus actifs sont les oxalates de phényle portant des substituants électro-attracteurs sur le noyau. En fait, ces composés peuvent être divisés en deux catégories : ceux dont la chimiluminescence est immédiatement obtenue par simple mélange avec l'oxydant et le fluorescent, et ceux qui nécessitent l'addition d'un catalyseur basique.

L'eau oxygénée peut être remplacée par un peroxyde organique (hydroperoxyde, peracide organique ou peroxyde de diacycle), mais les rendements lumineux sont comparativement plus faibles. La concentration en peroxyde modifie les caractéristiques de la lumière : intensité et durée d'émission.

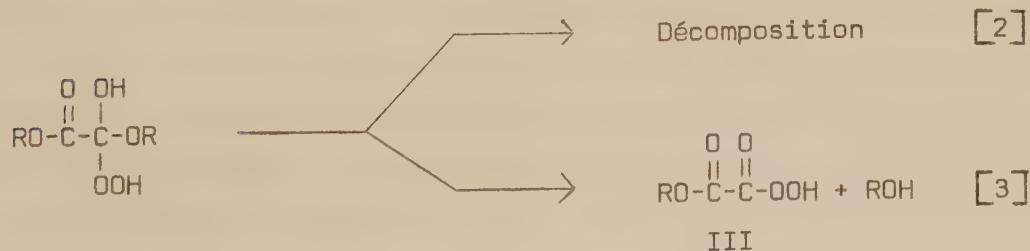
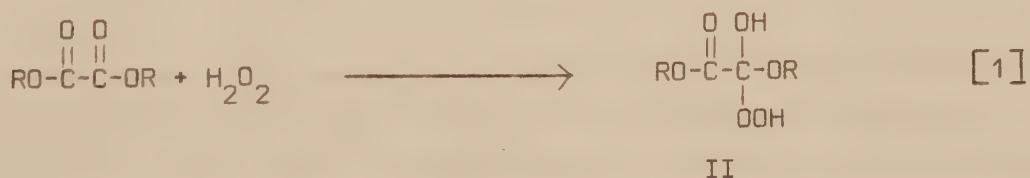
Il est possible d'obtenir des émissions lumineuses de différentes couleurs en utilisant des fluorescents de différentes natures. Cette particularité caractérise les nouvelles compositions ; en effet, pour les systèmes chimiluminescents jusque-là connus, la couleur de la lumière émise par le mélange ne peut pas être modifiée.

La formation intermédiaire d'un composé métastable volatil, supposé être la dioxétanedione-1,2, peroxyde cyclique qui n'a pas été isolé, est mise en évidence par des mesures de spectrophotométrie infra-rouge et par les deux expériences suivantes :

- L'addition retardée de fluorescent dans le mélange ester-oxydant permet encore l'observation d'une intense émission chimiluminescente et l'étude quantitative montre bien la présence d'un intermédiaire réactionnel stable. Ainsi, pour un retard de 70 minutes, le rendement quantique est diminué de moitié, mais la quantité de lumière émise est bien supérieure à celle qui est produite, après 70 minutes de réaction, lors d'un essai effectué avec tous les composés mélangés simultanément.

- Le passage d'un gaz inerte dans le mélange ester-peroxyde d'hydrogène puis le barbotage de ce gaz dans une solution de fluorescent libre, dans cette dernière, une lumière dont la couleur est caractéristique du fluorescent utilisé, ce qui montre qu'un composé volatil est responsable de la chimiluminescence. Cependant, ce composé volatil n'a pu être identifié car les méthodes chimiques d'analyses ne décèlent essentiellement que du gaz carbonique. Toutefois, par une technique de spectrographie de masse, CORDES et ses collaborateurs (20) ont détecté un composé de formule C_2O_4 , qui pourrait être la dioxétanedione-1,2, mais quelques années plus tard, DECORPO et ses collaborateurs (21), ont mis en évidence la présence d'ions CO_3^+ , formés sans doute par réaction entre CO_2^+ et un composé organique peroxydé.

En conclusion de leurs travaux, RAUHUT et ses collaborateurs proposent le mécanisme réactionnel suivant :

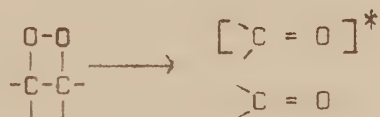




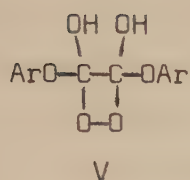
IV



Ce mécanisme, qui a été étendu quelques années plus tard à l'ensemble des dérivés oxaliques chimiluminescents (22), fait intervenir la **dioxétanédione-1,2** (composé IV). L'existence de ce composé n'est pas improbable car on connaît de nombreux dioxétanes, fabriqués, soit par synthèse directe (23), soit par synthèse photochimique (24), qui sont capables de libérer une lumière chimiluminescente par chauffage en présence d'un fluorescent. Cette décomposition thermique donne naissance à deux composés carbonylés, mais un seul est formé dans un état excité (25) :



La présence simultanée des états singulet et triplet a été mise en évidence par KOPECKY et MUMFORD (26), mais seul l'état triplet permet le phénomène de "photochimie sans lumière" (27). Sous ce terme, les chimistes désignent des réactions habituellement réalisées par irradiation lumineuse (photochimie classique) mais qui, dans le cas présent, ont pu être effectuées grâce à la seule décomposition thermique du triméthyldioxétane. Les solutions chimiluminescentes d'esters oxaliques ne permettent pas d'effectuer ces réactions de "photochimie sans lumière". C'est pourquoi la formation intermédiaire, du peroxyde cyclique (V)



a été suggérée par WHITE et ses collaborateurs (27).

Quelle que soit la nature de l'intermédiaire réactionnel effectivement formé, cette remarque confirme, si cela était encore nécessaire, l'hypothèse selon laquelle seul l'état singulet du fluorescent est formé lors de la chimiluminescence des esters oxaliques.

La grande efficacité des oxalates explique les nombreuses recherches effectuées sur ces composés et plus spécialement sur les oxalates de bis phényle substitué.

La société American Cyanamid Company qui a découvert le phénomène chimiluminescent de ces composés a protégé son invention par le dépôt de plusieurs brevets. Citons en plus particulièrement deux : l'un français (28), l'autre américain (29). Le brevet français n'apporte pas de nouveauté scientifique et se contente de reprendre la plupart des résultats initialement publiés (19). En revanche, le brevet américain, plus récent, décrit des systèmes chimiluminescents dont les caractéristiques lumineuses peuvent être régulées en incorporant au mélange réactionnel, un "retardateur", ou un "accélérateur". Les "accélérateurs" sont essentiellement des composés basiques et les "retardateurs" certains sels minéraux (sulfates de magnésium et lithium, chlorure de baryum etc ...) ainsi que des acides organiques dont le pK_a est inférieur à 5. Un acide de ce type est également employé avec l'oxalate de bis(trichloro-2,4,6 phényle), ester nécessitant la présence d'un catalyseur basique pour amorcer l'émission lumineuse. Dans le cas présent, un couple acido-basique permet donc la régulation de la lumière chimiluminescente. Nous avons mis au point un catalyseur identique à une époque où la parution en France du brevet américain n'était pas encore effective. L'antériorité de ce brevet ne peut cependant pas être mise en doute, néanmoins, nous montrerons qu'un tel catalyseur doit répondre à certaines normes pour présenter le maximum d'efficacité, ce qui n'est pas clairement mis en évidence dans ce brevet.

Enfin, plus récemment encore, RAUHUT et MOHAN (30) ont obtenu des systèmes chimiluminescents très efficaces en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène avec l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 pentyloxy-carbonyl-6 phényle), en présence du fluorescent chloro-1 bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène. Un système un peu moins efficace est obtenu en employant un fluorescent isomère du précédent : le chloro-2 bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène. Un catalyseur amorce le début de la réaction et suivant sa concentration et sa nature il permet d'ob-

tenir, soit une intensité élevée durant quelques minutes soit, au contraire, une émission très longue (15 heures) et de faible intensité. La décomposition du fluorescent, lors d'un stockage prolongé, peut être diminuée par l'emploi d'un anti-oxydant tel le di-*tert*-butyl-2,6 *p*-crésol.

La solution chimiluminescente est constituée de deux parties qui, par mélange (3 volumes de A + 1 volume de B), libèrent la lumière. Nous donnons ci-dessous la composition des deux solutions :

Solution A		
Produit	Concentration	
	mole/litre	g/l
Oxalate de bis(trichloro-2,4,5 pentyloxy-carbonyl-6 phényle)	0,28	189,6
Chloro-1 bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène	$1,067 \cdot 10^{-2}$	4,406
Di- <i>tert</i> -butyl-2,6 <i>p</i> -crésol	0,001	0,220
Phtalate de dibutyle	solvant	

Solution B		
Produit	Concentration	
	mole/litre	g/l
Peroxyde d'hydrogène	1,5	51,0
Salicylate de sodium	$2 \cdot 10^{-3}$	0,320
Phtalate de diméthyle (80% en volume)	}	solvant
Alcool <i>tert</i> -butylique (20% en volume)		

Cette dernière composition est donnée pour une émission d'intensité moyenne. Une lumière plus intense est obtenue en augmentant la concentration du salicylate de sodium : $4 \cdot 10^{-3}$ mole/litre (0,640 g/l). Une émission de longue durée ne fait plus intervenir ce sel mais le trichloro-3,5,6 salicylate de tétraméthyl-ammonium : $4 \cdot 10^{-4}$ mole/litre (0,126 g/l).

En conclusion, il ressort clairement de cette étude bibliographique que les esters oxaliques constituent des matières premières très efficaces pour les systèmes chimiluminescents comme le montre l'abondante littérature et l'intérêt que les chercheurs leur ont consacré.

Nous avons commencé ces travaux sur la chimiluminescence en espérant apporter notre contribution à l'étude de ce phénomène et surtout pouvoir utiliser ultérieurement les systèmes chimiluminescents comme source de lumière. Il était donc logique que nos recherches soient effectuées sur les composés les plus efficaces : les esters oxaliques.

- CHAPITRE DEUXIEME -

II.- CHIMILUMINESCENCE DES ESTERS OXALIQUES : ETUDES PRELIMINAIRES.

Dans ce chapitre, nous regroupons diverses informations et expériences dont les résultats ont été utiles pour débiter, dans les meilleures conditions possibles, les travaux sur la chimiluminescence des esters oxaliques.

Cette étude préliminaire est divisée en trois parties :

- Appareillage. Etalonnage.
- Première approche de la chimiluminescence
- Influence des facteurs extérieurs à la réaction chimique.

II.-1 Appareillage. Etalonnage

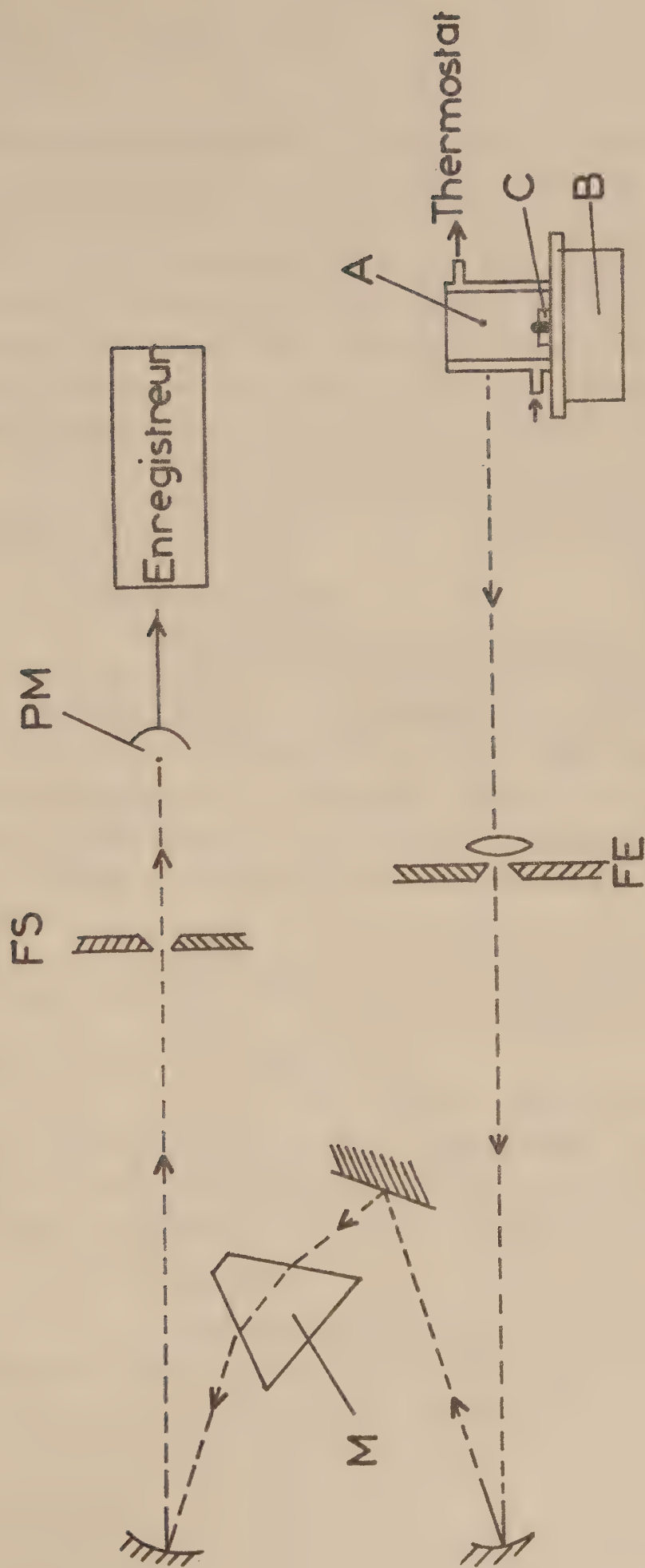
Avant de décrire la partie expérimentale de ce travail, nous indiquons ci-dessous les références et les caractéristiques des appareils utilisés :

- spectrophotomètre UV-visible BECKMAN type ACTA V.
- spectrophotomètre infra-rouge BECKMAN type IR 20.
- spectrofluorimètre JOBIN-YVON type BEARN équipé d'un enregistreur JOBIN-YVON type SCRIPTEUR I. Le détecteur de ce spectrofluorimètre est un photomultiplicateur HTV type R 446 de réponse spectrale S 20. Cet appareil est conçu pour les mesures de fluorescence, l'excitation lumineuse est, dans ce cas, réalisée par l'intermédiaire d'une lampe Xénon 150 watts OSRAM.

Dans le présent travail, ce matériel, muni de différents accessoires, est utilisé pour la détermination des caractéristiques de la lumière chimiluminescente. Nous avons rassemblé, dans les pages qui suivent, non seulement la description du spectrofluorimètre équipé par nos soins mais également son mode d'emploi et son étalonnage.

II.-1-1 Description (fig. 1)

La solution chimiluminescente à étudier est contenue dans un petit récipient cylindrique (A), en verre Pyrex, de 30 mm de diamètre intérieur, 60 mm de hauteur et 30 cm³ de contenance utile ; précisons que ce godet est fabriqué à partir d'un tube de verre de diamètre intérieur calibré afin



- Fig. 1 - Analyse de la lumière chimiluminescente -
 - Schéma descriptif du spectrofluorimètre -

d'avoir une bonne reproductibilité de mesure entre deux godets différents. Ce récipient est entouré d'une paroi en verre Pyrex formant une enceinte dans laquelle circule un fluide thermostaté.

L'homogénéité du mélange réactionnel est réalisée par un barreau aimanté (C) entraîné par la rotation d'une turbine à eau (B). Le récipient contenant la solution chimiluminescente est fixé exactement au centre de la turbine. L'ensemble godet-agitateur est placé dans le compartiment à cuves du spectrofluorimètre, juste en face de la fente d'entrée (FE). La lumière à analyser, après avoir traversé la fente est reprise par un jeu de miroirs, dirigée sur le monochromateur (M) puis traverse la fente de sortie (FS) et tombe sur le photomultiplicateur (PM).

II.-1-2 Mise en oeuvre

L'appareillage décrit précédemment est utilisé pour la mesure des caractéristiques de la lumière émise par le mélange chimiluminescent. La conception du bloc optique du spectrofluorimètre permet plusieurs types de mesures. Il est possible de définir, d'une part, la répartition spectrale de la lumière (enregistrement de l'intensité en fonction de la longueur d'onde), d'autre part, la décroissance de l'intensité en fonction du temps. Dans ce dernier cas, la longueur d'onde fixe choisie correspond au maximum d'émission de fluorescence.

La mise en oeuvre et la mesure de l'intensité chimiluminescente d'un système peuvent être effectuées de deux façons différentes :

- soit en enregistrant en continu l'intensité lumineuse de la solution jusqu'à extinction complète ;
- soit en opérant comme ci-dessus pendant les premières minutes de la réaction, puis en analysant périodiquement l'intensité lumineuse de la solution ; cette technique, permettant de réaliser quatre essais simultanés, est utilisée pour mesurer les émissions lumineuses de longue durée *.

II.-1-3 Etalonnage

Avant de commencer les mesures de chimiluminescence, nous avons, d'une part, vérifié la fiabilité de notre appareillage et, d'autre part,

* Notons que dans ce cas la solution réactionnelle n'est pas soumise à une agitation continue.

essayé d'étalonner le photomultiplicateur.

En premier lieu, nous nous sommes assurés que l'agitation était régulière et facilement réglable. Cette précaution peut paraître *a priori* exagérée, mais il n'en est rien et nous montrerons (paragraphe II-3-1) qu'une variation importante de la vitesse d'agitation peut influencer sur les caractéristiques de l'émission lumineuse. Pour ce faire, nous avons vérifié (à l'aide d'un stroboscope) la constance dans le temps et la parfaite reproductibilité de la vitesse de rotation de la turbine à eau.

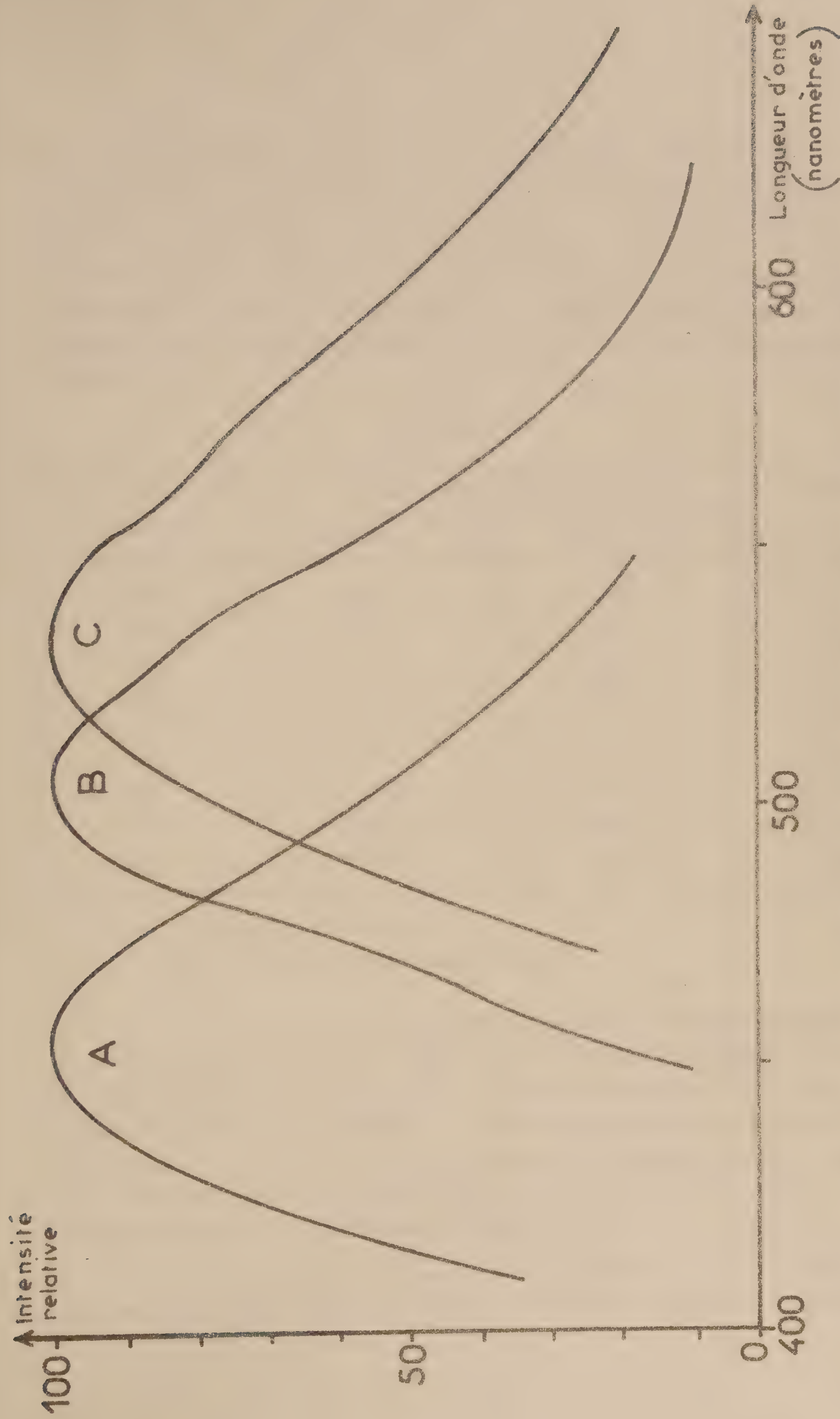
En deuxième lieu, nous avons essayé d'étalonner le photomultiplicateur en déterminant les deux caractéristiques suivantes : la réponse spectrale et la sensibilité absolue. Cette dernière, utile pour le calcul des rendements quantiques de chimiluminescence, établit une corrélation entre chaque valeur de l'intensité, indiquée par l'enregistreur, et le nombre de quanta émis par la solution lumineuse. Cette détermination n'a malheureusement pas pu être réalisée au laboratoire car elle nécessite un appareillage compliqué et il n'existe pas encore de technique facile d'emploi (31).

En revanche, la mesure de la sensibilité spectrale du photomultiplicateur est, en apparence, plus simple à effectuer. De nombreuses méthodes sont décrites dans la littérature. Citons : l'emploi d'une lampe tungstène de distribution spectrale connue (32), d'une thermopile (33), d'un actinomètre chimique (34) ou de solutions fluorescentes étalons (35). C'est cette dernière technique que nous avons tenté d'utiliser et que nous décrivons ci-dessous.

Le principe de cette technique est simple : on compare la distribution spectrale vraie de fluorescents de référence à celle qui est obtenue, pour ces mêmes fluorescents, avec le spectrofluorimètre à étalonner.

Deux équipes de chercheurs, utilisant des appareils de conceptions différentes, ont publié les valeurs d'émission vraie pour cinq fluorescents. LIPPERT et collaborateurs (36) emploient un spectrofluorimètre à prisme, l'excitation et la mesure de fluorescence ayant lieu sur la face frontale de la cuve de fluorescent. WHITE et ARGAUER (35) utilisent un spectrofluorimètre AMINCO-BOWMAN (monochromateur à réseaux) avec mesure de la fluorescence à 90° de la lumière d'excitation.

La figure 2 représente les spectres de fluorescence de trois composés étalons (A = sulfate de quinine ; B = amino-3 phthalimide ;



- Fig 2 - Spectre de fluorescence des échantillons étalons
Appareil JOBIN YVON sans correction

C = *m*-nitro N,N-diméthyl-aniline) tels qu'ils ont été enregistrés sur notre spectrofluorimètre. Le facteur de correction spectrale, pour une longueur d'onde donnée, est le rapport de l'intensité de fluorescence enregistrée avec l'appareil à étalonner et de l'intensité du fluorescent de référence. Les résultats ne sont pas satisfaisants. En effet, sur le domaine spectral commun à deux fluorescents, le rapport des facteurs de correction spectrale (pour une même longueur d'onde) doit être constant, ce qui n'est pas le cas de nos résultats (tableau II-1).

TABLEAU II-1

Longueur d'onde (nanomètres)	Facteur de correction spectrale		Rapport
	Composé A (a)	Composé C (b)	
470	0,947	1,465	1,547
480	0,900	1,366	1,518
490	0,857	1,292	1,507
500	0,806	1,236	1,535
510	0,764	1,167	1,527
520	0,721	1,111	1,541
530	0,683	1,043	1,527
540	0,637	0,997	1,565
550	0,640	0,951	1,486

(a) : sulfate de quinine

(b) : *m*-nitro N,N-diméthyl-aniline

Cette technique dont le principe est simple ne donne donc pas de résultats acceptables. A notre avis, les valeurs de LIPPERT, d'une part, et de WHITE et ARGAUER, d'autre part, ne sont utilisables que si l'on possède exactement le même type d'appareil. Le spectrofluorimètre dont nous disposons n'appartenant à aucun des deux types précédents ne peut donc pas être étalonné à l'aide de cette technique. Nous avons donc renoncé à la détermination de la sensibilité spectrale du photomultiplicateur.

Cet échec n'est pas sans conséquences, car il compromet, d'une part, la détermination exacte des rendements quantiques de chimilumines-

cence et, d'autre part, l'étude des fluorescents décrits au Chapitre III. Pour ce dernier point, nous examinerons, le moment venu, les conséquences du présent échec.

En outre, nous avons observé des différences sensibles entre les réponses du photomultiplicateur pour une même excitation lumineuse, phénomène qui est sans doute provoqué par une variation de la température du récepteur. Pour étalonner, à tout instant, la réponse du photomultiplicateur, nous utilisons une source au tritium (période = 12,26 ans) fournissant une lumière d'intensité bien définie diminuant légèrement dans le temps (tableau II-2).

TABLEAU II-2

Nombre de mois	Intensité	Nombre de mois	Intensité	Nombre de mois	Intensité
0	100	9	95,85	17	92,30
1	99,53	10	95,40	18	91,87
2	99,06	11	94,95	19	91,44
3	98,60	12	94,50	20	91,01
4	98,13	13	94,06	21	90,58
5	97,67	14	93,62	22	90,15
6	97,21	15	93,18	23	89,73
7	96,75	16	92,74	24	89,31
8	96,30				

En résumé, bien qu'un étalonnage complet de notre appareillage n'ait pu être réalisé, nous avons toutefois mis au point un procédé permettant de connaître, à tout instant, la réponse relative du photomultiplicateur par rapport à une source lumineuse d'intensité connue.

II.-2 Première approche de la chimiluminescence

Avant de commencer l'étude complète du phénomène, nous avons défini certaines conditions expérimentales permettant de débiter cette étude sans difficulté.

II.-2-1 Ester oxalique

En premier lieu, nous avons sélectionné un oxalate parmi huit esters (tableau II-3) préparés suivant la technique mise au point par les chercheurs de l'American Cyanamid Company (19) ; avec cet ester oxaliqué nous effectuerons l'étude générale de la chimiluminescence décrite au chapitre III.

TABLEAU II-3

Oxalate	Point fusion(°C)		% Carbone		% Hydrogène		% Azote	
	trouvé	littérature	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé
P	139	137-8 (37)	69,42	69,41	4,16	4,15		
α -N	164		77,18	77,11	4,12	4,26		
β -N	192		77,18	76,80	4,12	4,00		
Cl-4 P	187	190 (37)	54,04	53,69	2,59	2,82		
NO ₂ -4 P	<260	264-5 (38)	50,61	50,33	2,42	2,84	8,43	8,25
NO ₂ -2 P	187	187 (19)	50,61	50,46	2,42	2,53	8,43	8,26
di-Cl-2,4 P	144	144-5 (37)	44,25	44,17	1,59	1,77		
di-NO ₂ -2,4 P	194	192-4 (19)	39,82	39,54	1,45	1,66	13,27	13,28

Les cinq premiers oxalates de ce tableau, ne présentant qu'une faible activité chimiluminescente, et le dernier (dérivé du dinitro-2,4 phénol), qui est très efficace mais peu stable même à l'état cristallisé, n'ont pas été choisis car ils n'offrent que peu d'intérêt. Entre les deux esters restants, nous avons préféré l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) qui peut être analysé par spectrophotométrie UV et dont la chimiluminescence est intense et courte ; cette dernière propriété est importante car elle permet la réalisation d'expériences de durée plus limitée dans le temps. Cet oxalate fait partie des esters chimiluminescents dont l'émission n'est provoquée que par addition d'un catalyseur basique.

II.-2-2 Catalyseur

L'hydroxyde de benzyltriméthylammonium qui est préconisé par les chercheurs de l'American Cyanamid Company ne nous a pas paru très efficace. Après avoir essayé, sans succès, la triéthylamine, nous avons choisi l'hydroxyde de sodium en solution alcoolique. De bas prix de revient, ce cata-

lyseur nous a donné les meilleurs résultats de chimiluminescence.

II.-2-3 Solvant

Le phtalate de diméthyle a déjà été employé par les chercheurs américains. Toutefois, la pureté de ce solvant conditionne la stabilité de l'ester dissous. En effet, parmi des échantillons d'origines diverses, seul le produit FLUKA permet une bonne conservation de l'ester oxalique, les autres échantillons décomposant très rapidement le soluté (parfois en moins de 24 heures).

Bien que le phtalate de diméthyle FLUKA nous ait donné entière satisfaction, nous avons recherché des modes de purification pour des solvants de qualité technique mais moins chers. Une distillation sous pression réduite, par exemple, fournit un solvant inerte vis-à-vis de l'ester oxalique dissous, mais en contre partie diminue ses propriétés chimiluminescentes ; il en est de même pour le phtalate de diméthyle FLUKA. Nous avons alors supposé qu'il existait dans ce dernier solvant non purifié, des traces d'acidité constituant l'un des éléments essentiels à la réaction chimiluminescente. Nous avons, en effet, vérifié que l'introduction d'acide acétique dans le phtalate de diméthyle FLUKA distillé redonne des résultats chimiluminescents identiques à ceux qui sont obtenus avant distillation. En conséquence, l'utilisation d'un phtalate de diméthyle de qualité technique est possible à condition de purifier ce composé (distillation sous pression réduite) pour obtenir une bonne stabilité de l'ester dissous et d'introduire, dans le mélange chimiluminescent un acide organique, l'acide acétique par exemple, pour améliorer les propriétés lumineuses.

Grâce à cette étude préliminaire, nous avons mis au point le catalyseur acido-basique. Notons que ce résultat était acquis avant la publication en France de la même découverte par les chercheurs de l'American Cyanamid Company.

Désormais, nous utiliserons un phtalate de diméthyle distillé et un catalyseur acido-basique. Cependant, dans la première partie de ce mémoire, nous décrirons encore certaines expériences réalisées avec le solvant FLUKA non purifié. Nous n'avons pas jugé utile de renouveler ces essais effectués au début de notre étude.

II.-2-4 Mesures des caractéristiques de l'émission lumineuse

Pour rendre compte avec précision de l'émission lumineuse d'un mélange chimiluminescent, nous déterminons les paramètres suivants :

- Intensité maximale ($I_{\max}$) : c'est la valeur la plus élevée de l'intensité lumineuse, exprimée en unité relative (après correction de la réponse du photomultiplicateur).

- Décroissance de l'intensité : l'enregistrement de l'intensité en fonction du temps est tout d'abord corrigé pour tenir compte de la réponse du photomultiplicateur. L'intensité relative obtenue est indiquée sous forme d'un graphique ou par les valeurs d'un tableau. Dans ce dernier cas, on porte soit l'intensité en fonction du temps pris comme repère (2,10,30 minutes etc... après le début de la réaction), soit le temps nécessaire à la décroissance de $I_{\max}$ jusqu'à une valeur, définie arbitrairement, de l'intensité (10,5 etc...).

- Lumière totale : sous ce nom, nous désignons l'aire de la courbe de l'intensité en fonction du temps. Cette valeur, exprimée en unité relative, est proportionnelle à la quantité de lumière émise par le système chimiluminescent.

- Temps 3/4 : c'est le temps au bout duquel les 3/4 du flux lumineux ont été émis.

- Temps d'émission (ou durée d'émission) : c'est le temps écoulé depuis le début de la réaction jusqu'à l'extinction complète de la lumière (intensité nulle).

II.-3 Influence des facteurs extérieurs à la réaction

Nous définirons l'influence de la température et de l'agitation sur les caractéristiques lumineuses d'un mélange chimiluminescent, enfin, pour conclure le présent chapitre, nous vérifierons la bonne reproductibilité des mesures.

II.-3-1 Influence de la vitesse d'agitation

Deux expériences sont réalisées, sous agitation continue, aux vitesses de 3 et 6 tours/seconde ; dans la troisième expérience, après avoir atteint le maximum d'intensité lumineuse et l'homogénéité totale de la solution, l'agitation est arrêtée, mais les caractéristiques de l'émission lumineuse sont toujours enregistrées.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-4.

TABLEAU II-4^(a)

Vitesse d'agitation Mesures	3 tr/s	6 tr/s	6 tr/s et arrêt de l'agitation
Intensité maximale ^(b)	6,80	7,62	7,62
Intensité au bout de			
2 min	5,75	5,67	5,55
10 min	2,80	2,78	2,67
30 min	1,20	0,99	1,02
60 min	0,34	0,21	0,28
120 min	0,05	0,02	
180 min	0		
Temps 3/4 (min)	32	26	30
Lumière totale ^(b)	4,20	3,60	3,80

(a) Les concentrations dans cette réaction sont les suivantes :
 oxalate de bis(nitro-2 phényle) : 10^{-3} mole par litre ;
 dichloro-9,10 anthracène : 10^{-3} mole par litre ; peroxyde
 d'hydrogène (98 % en poids) 10^{-3} mole par litre ; acide
 acétique : $1,67 \cdot 10^{-2}$ mole par litre ; acétate de sodium* :
 $2,67 \cdot 10^{-5}$ mole par litre ; tous ces composés sont en solu-
 tion dans le phtalate de diméthyle.

(b) Unités relatives.

* obtenu en neutralisant, par l'hydroxyde de sodium, une partie de l'acide
 acétique du mélange réactionnel.

L'examen des résultats fait apparaître que la vitesse d'agitation n'a qu'une très faible influence sur les caractéristiques lumineuses du système chimiluminescent ; même l'arrêt complet de l'agitation, après homogénéisation, n'entraîne qu'une légère variation de ces caractéristiques. Un tel résultat est particulièrement important pour une utilisation future de la chimiluminescence dans laquelle seule l'homogénéisation initiale sera réalisée. Néanmoins, pour notre étude de laboratoire, les différences sont suffisamment significatives pour que nous les prenions en considération. Nous devons donc veiller à la bonne reproductibilité de la vitesse d'agitation.

Les résultats précédents montrent qu'une agitation rapide favorise l'obtention d'une lumière plus intense mais diminue la durée d'émission et la quantité de lumière totale du système chimiluminescent ; ces variations sont toutefois très faibles.

Nous avons fixé arbitrairement à 6 tours par seconde la vitesse d'agitation pour l'ensemble des expériences ultérieures.

II.-3-2 Influence de la température

Cette étude a été effectuée en utilisant des mélanges chimiluminescents de composition identique à celle des expériences précédemment décrites (paragraphe II-3-1) ; seule la concentration du catalyseur a été modifiée comme suit : acide acétique : $1,67.10^{-2}$ mole par litre et acétate de sodium : $1,33.10^{-5}$ mole par litre.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II-5 et la figure 3 représente la décroissance de l'intensité lumineuse dans les premières minutes de la réaction.

Comme la plupart des réactions chimiques, le phénomène chimiluminescent est fortement influencé par la température. Une élévation de celle-ci se traduit par une intensité maximale plus élevée, un temps $3/4$ plus court mais une diminution de la lumière totale. Cette dernière remarque nous conduit à supposer que l'élévation de température favorise un cheminement non radiatif (réaction secondaire ou décomposition d'un intermédiaire chimiluminescent).

Pour la suite de notre étude de laboratoire, nous veillerons à maintenir à 25°C la température du mélange réactionnel.

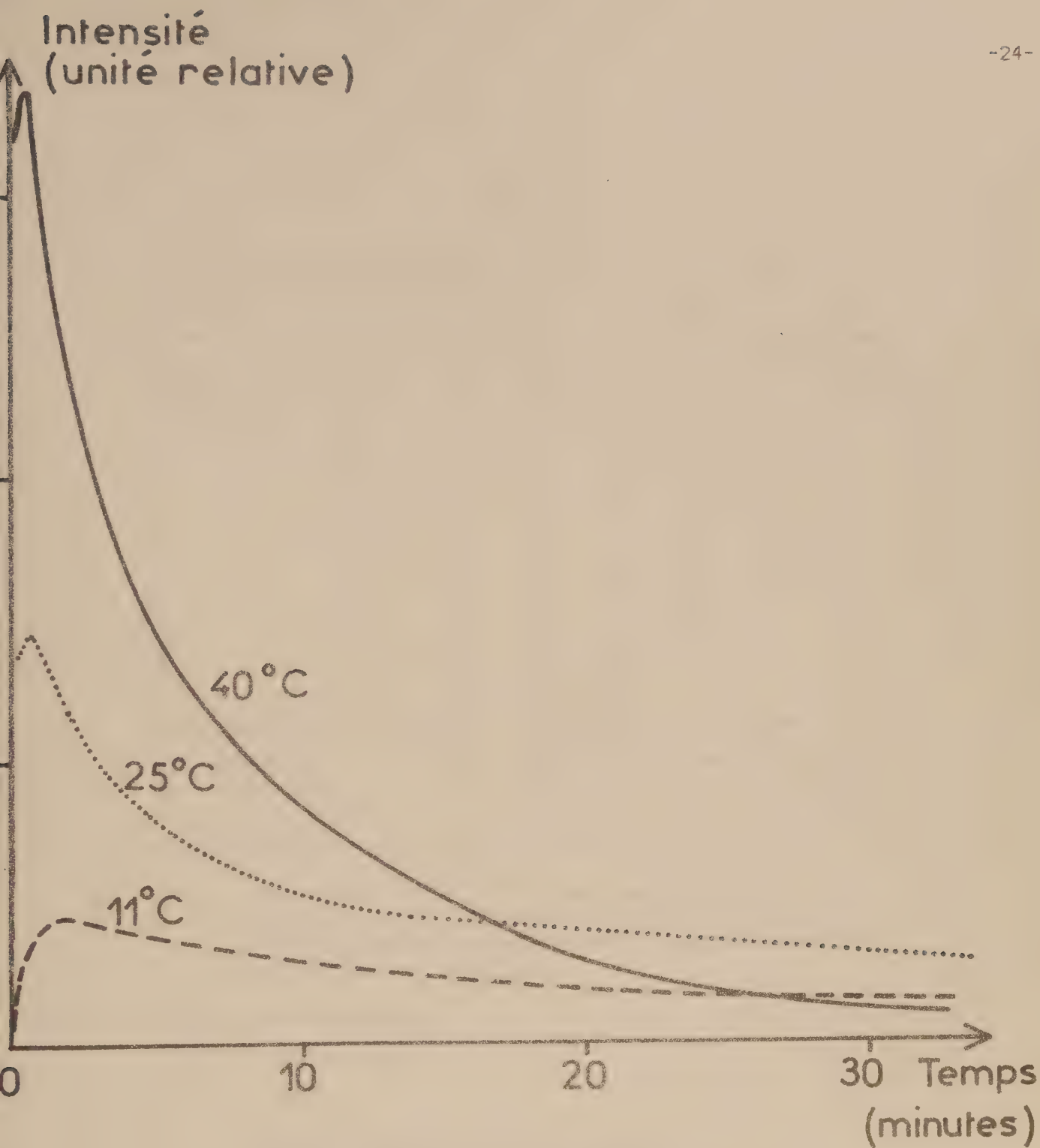


Fig.3 - Influence de la température sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis (nitro_2 phényle)

TABLEAU II-5

Mesures \ Température	11°C	25°C	40°C
Intensité maximale ^(b)	2,20	7,23	16,77
Intensité au bout de			
2 min	2,20	5,65	11,00
10 min	1,40	2,68	4,05
30 min	0,73	1,59	0,67
1 h	0,47	1,00	0,12
2 h	0,34	0,36	0,01
3 h	0,28	0,12	
6 h	0,18		
Temps 3/4	11 h ^(a)	73 min	15 min
Lumière totale ^(b)	≈ 9 ^(a)	6,65	4,72

(a) L'essai réalisé à 11°C n'ayant pas été poursuivi au-delà de 6 heures de réaction, ces valeurs ont été estimées en tenant compte d'une décroissance régulière de l'intensité lumineuse.

(b) Unités relatives.

II.-3-3 Reproductibilité des mesures

Toutes les conditions que nous avons définies dans ce chapitre sont mises en application dans l'expérience suivante : deux essais identiques sont réalisés à trois jours d'intervalle.

TABLEAU II-6

Mesures \ Essai	1	2
Intensité maximale ^(a)	7,95	7,80
Intensité au bout de		
2 min	5,32	5,26
10 min	2,31	2,29
30 min	0,74	0,765
60 min	0,20	0,21
90 min	0,06	0,07
120 min	0,02	0,02
Temps 3/4 (min)	98	100,5
Lumière totale ^(a)	3,12	3,12

(a) Unités relatives.

Les résultats (tableau II-6) ne font apparaître qu'une légère différence (environ 2 %) entre les intensités maximales et les temps 3/4, ce qui permet de considérer ces deux essais comme pratiquement équivalents. Il est donc possible d'obtenir une bonne reproductibilité des expériences de laboratoire à condition de tenir compte de certains facteurs (température, agitation et réponse du photomultiplicateur).

- CHAPITRE TROISIEME -

III.- ETUDE DES FACTEURS MODIFIANT LA CHIMILUMINESCENCE DE L'OXALATE DE BIS(NITRO-2 PHENYLE).

L'étude des différents paramètres influençant les caractéristiques de l'émission lumineuse de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) est une étape importante dans la progression du présent travail. En effet, les résultats devront être interprétés dans un cadre beaucoup plus général et permettre de définir rapidement les conditions optimales pour la fabrication de systèmes chimiluminescents destinés à une utilisation particulière.

III.-1 L'oxydant

Le peroxyde d'hydrogène est préconisé par les chercheurs américains (19) pour oxyder les esters oxaliques chimiluminescents. D'autres peroxydes ont été testés mais les résultats confirment la plus grande efficacité du peroxyde d'hydrogène.

Pour étudier l'influence de la concentration de cet oxydant sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle), nous avons employé le phtalate de diméthyle FLUKA non purifié. Les constituants du mélange chimiluminescent dissous dans ce solvant sont les suivants : oxalate de bis(nitro-2 phényle) : 10^{-3} mole par litre ; dichloro-9,10 anthracène : $5 \cdot 10^{-3}$ mole par litre ; hydroxyde de sodium (solution 1 N dans l'éthanol) : $2 \cdot 10^{-4}$ mole par litre ; peroxyde d'hydrogène (98 % en poids) : concentration variable de 10^{-3} à 10^{-2} mole par litre.

Les résultats (figure 4) permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'intensité maximale de chimiluminescence varie dans le même sens que la concentration en peroxyde. L'analyse mathématique des résultats établit que l'intensité est une fonction linéaire du logarithme décimal de la concentration en eau oxygénée. Le coefficient de régression de la droite, tracée à l'aide de la méthode des moindres carrés, est de 0,990.

- Le temps d'émission diminue très rapidement lorsque la concentration en peroxyde augmente.

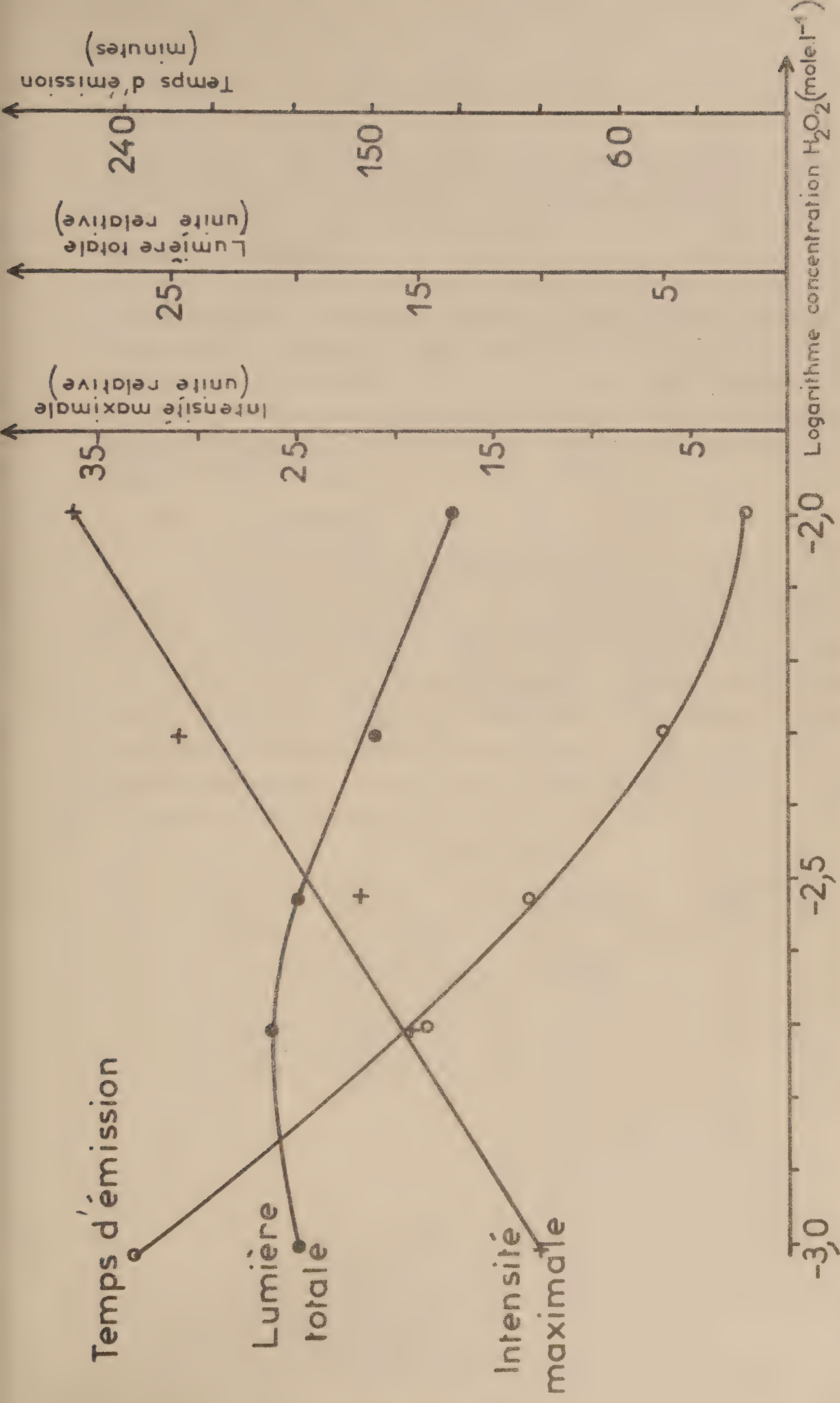


Fig.4 -Influence de la concentration en peroxyde sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle)

- La quantité de lumière totale atteint un maximum à la concentration 2.10^{-3} mole par litre en peroxyde puis décroît. La zone d'utilisation la plus favorable est comprise entre 10^{-3} et 3.10^{-3} mole par litre en peroxyde d'hydrogène.

Ainsi il est possible d'obtenir, en faisant varier la concentration de l'oxydant, des systèmes chimiluminescents capables d'émettre soit durant une période de longue durée ($H_2O_2 = 10^{-3}$ mole par litre) soit une intensité lumineuse élevée ($H_2O_2 = 3.10^{-3}$ mole par litre). Cependant, une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène ne permet pas d'augmenter à la fois l'intensité maximale et le temps d'émission, ces deux caractéristiques variant en sens inverse.

III.-2 Le catalyseur

Dans le chapitre précédent (paragraphe II-2-3) nous avons mentionné qu'un catalyseur acido-basique était indispensable lors de l'emploi d'un phtalate de diméthyle distillé. Dans ce paragraphe nous allons définir l'influence des deux constituants (acide et base) du catalyseur sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle). Toutefois, avant de décrire cette étude nous avons vérifié quantitativement qu'un système chimiluminescent utilisant un catalyseur acide acétique-acétate de sodium et un solvant distillé est plus efficace que le même système chimiluminescent utilisant le phtalate de diméthyle FLUKA (tableau II-1).

TABLEAU III-1

Solvant	distillé	FLUKA
Catalyseur	Acido-basique(b)	NaOH
Mesures		
Intensité maximale ^(a)	7,50	7,00
Temps (min) pour I =		
5	2,7	3,8
4	4,7	6
3	8,5	9,3
2	17,5	15
1	40,5	27
0,5	65	41
0	220	195
Lumière totale ^(a)	5,00	3,65

(a) Unités relatives.

(b) Acide acétique-acétate de sodium

III.-2-1 Influence du composé acide

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration d'acide acétique sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle). Pour ces expériences, nous faisons varier la concentration de l'acide du catalyseur, les concentrations (gardées constantes) des autres constituants du mélange chimiluminescent étant les suivantes : oxalate de bis(nitro-2 phényle) : 10^{-3} mole par litre ; dichloro-9,10 anthracène : 10^{-3} mole par litre ; peroxyde d'hydrogène (98 % en poids) : 10^{-3} mole par litre ; acétate de sodium* : $2 \cdot 10^{-5}$ mole par litre ; tous ces composés sont en solution dans le phtalate de diméthyle distillé.

Les résultats de ces expériences (tableau III-2) peuvent être interprétés qualitativement et quantitativement.

TABLEAU III-2

Mesures \ Acide acétique	0,315. 10^{-2} mol. l ⁻¹	0,583. 10^{-2} mol.l ⁻¹	1,167. 10^{-2} mol.l ⁻¹	1,750. 10^{-2} mol.l ⁻¹	2,625. 10^{-2} mol.l ⁻¹	3,500. 10^{-2} mol.l ⁻¹	5,833. 10^{-2} mol.l ⁻¹
Intensité maximale (a)	14,45	12,24	8,88	6,50	4,80	3,28	1,77
Intensité au bout de							
2 min	5,69	5,43	5,34	5,56	4,67	3,23	1,77
5 min	4,63	4,24	3,63	3,85	3,51	2,70	1,65
10 min	3,23	3,05	2,69	2,77	2,52	2,07	1,41
30 min	0,77	0,85	1,11	1,37	1,36	1,13	0,87
60 min	0,13	0,18	0,37	0,58	0,75	0,72	0,57
120 min			0,07	0,14	0,27	0,34	0,35
180 min			0,02	0,04	0,12	0,17	0,24
240 min						0,10	0,19
420 min						0,03	0,10
900 min							0,01

(a) Unité relative.

* obtenu en neutralisant, par l'hydroxyde de sodium, une partie de l'acide acétique du mélange réactionnel.

Examinons tout d'abord la forme générale des courbes de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction du temps (fig. 5). L'utilisation d'une faible concentration d'acide ($0,315 \cdot 10^{-2}$ mole par litre) conduit à une variation très irrégulière de l'intensité (intensité maximale élevée puis décroissance rapide), alors que l'emploi d'une plus grande quantité d'acide (supérieure à 10^{-2} mole par litre) permet une décroissance plus lente de l'intensité. Des systèmes chimiluminescents à concentration élevée en catalyseur acide seront donc capables de libérer très lentement leur énergie lumineuse. De tels systèmes seront particulièrement efficaces en vue d'applications éventuelles du phénomène chimiluminescent.

Examinons quantitativement les deux caractéristiques suivantes : la durée d'émission et l'intensité maximale. Cette dernière est proportionnelle au logarithme de la concentration en acide (figure 6). L'étude mathématique des résultats, par la méthode des moindres carrés, conduit en effet à un coefficient de régression linéaire de 0,997. Il n'est pas possible, par contre, de relier par une loi mathématique simple la durée d'émission et la concentration en acide. Le tableau de résultats III-2 montre qu'une élévation de celle-ci augmente la durée d'émission tout en diminuant l'intensité maximale.

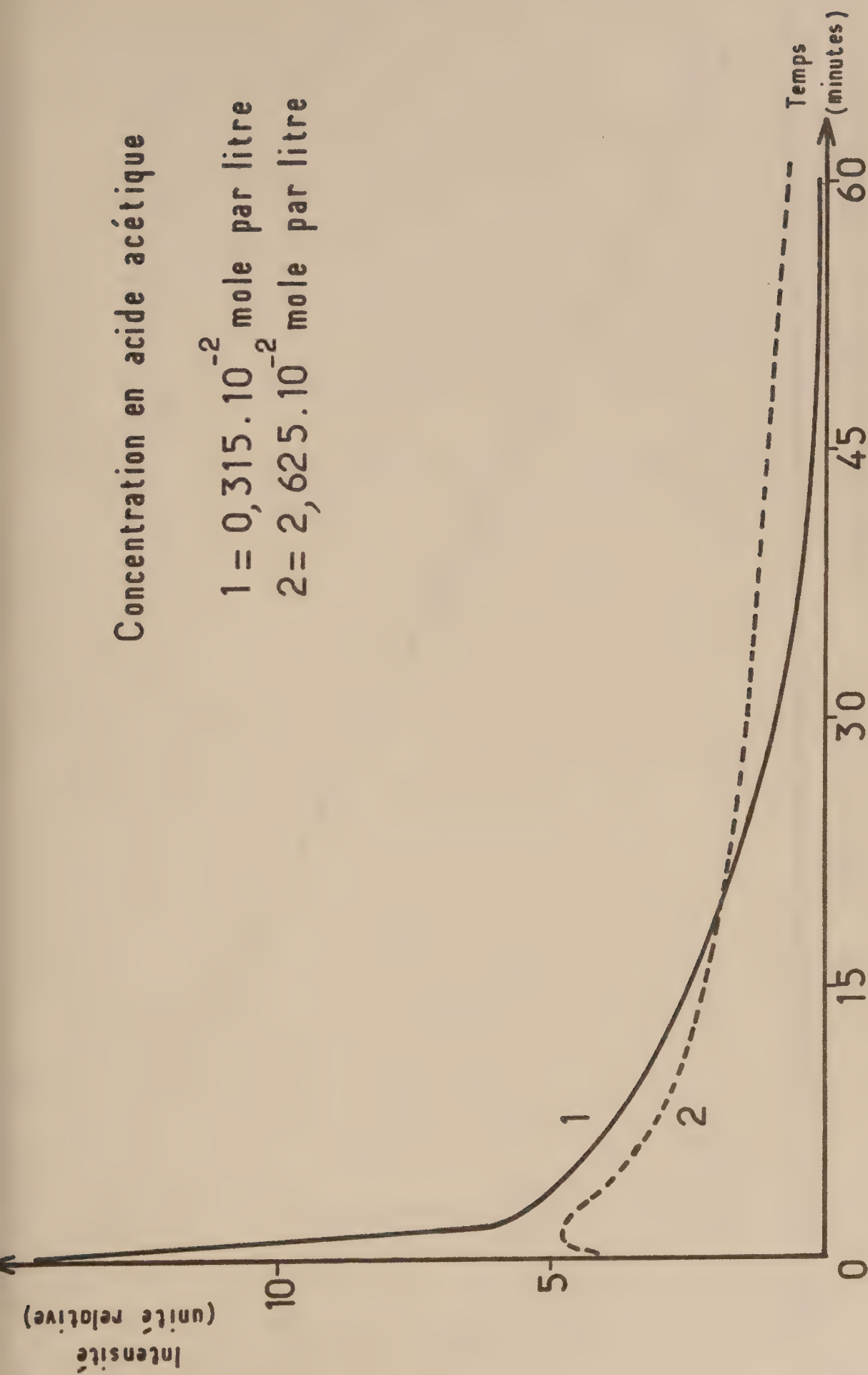
Des composés organiques, autres que l'acide acétique, ont été utilisés comme catalyseur acide, à savoir les acides phthalique, propionique, oxalique et formique. Ce dernier a été plus particulièrement étudié et les résultats (tableau III-3) montrent que le remplacement de l'acide acétique ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ dans l'eau) par une quantité dix fois plus faible d'acide formique ($K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$ dans l'eau) est défavorable à l'obtention d'une émission lumineuse élevée.

TABLEAU III-3

Acide	Intensité maximale	Intensité en fonction du temps (minutes)							
		2	5	10	30	60	120	180	240
Formique ^(a)	1,84	1,65	1,14	0,86	0,61	0,41	0,24	0,17	0,13
Acétique ^(b)	1,77	1,77	1,65	1,42	0,88	0,57	0,35	0,24	0,19

(a) concentration : $5,8 \cdot 10^{-3}$ mole par litre

(b) concentration : $5,8 \cdot 10^{-2}$ mole par litre



- Fig 5 - Influence de la concentration en acide acétique sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis (nitro-2phényle) -

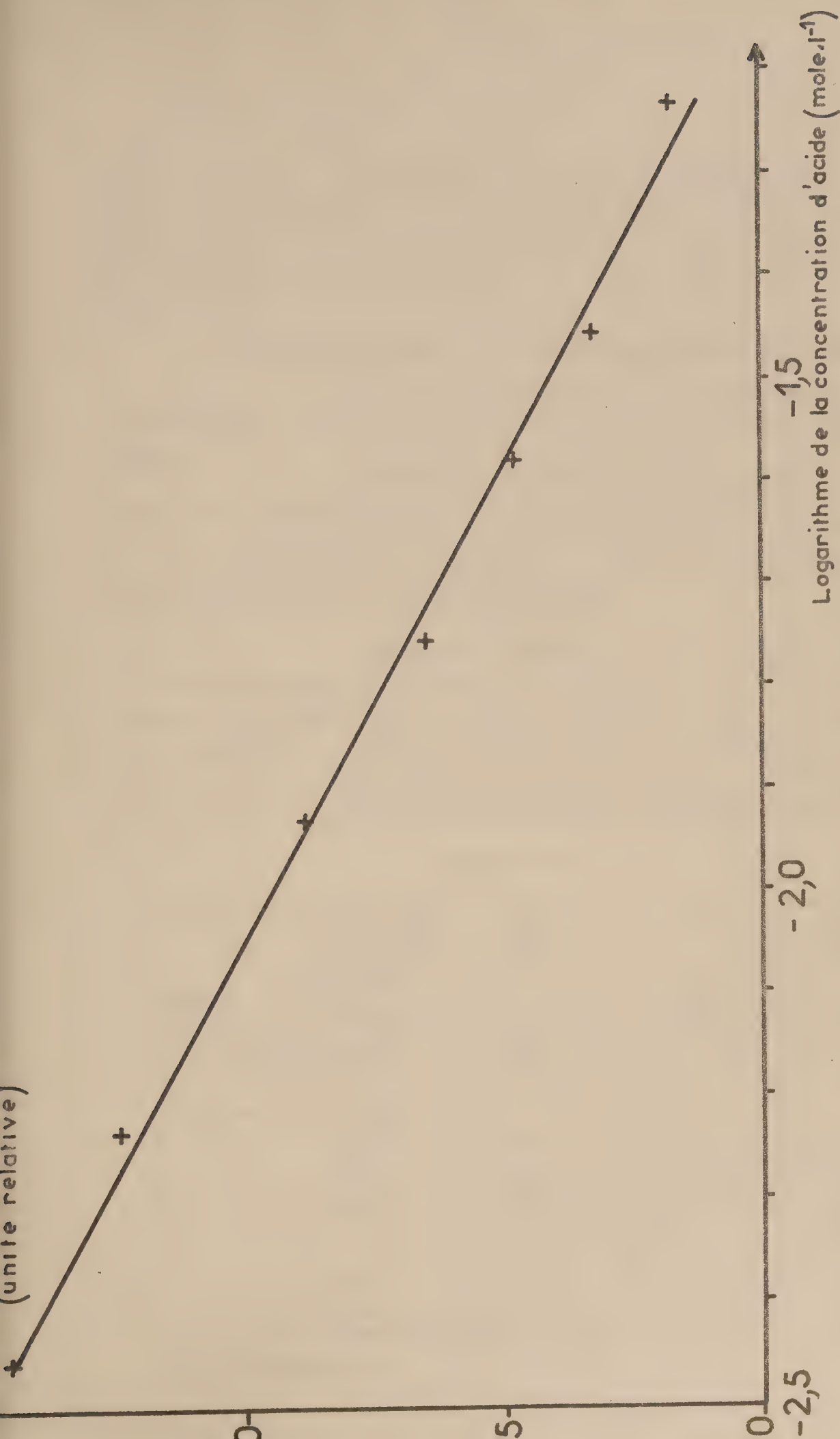


Fig. 6 _ Influence de la concentration en acide acétique sur l'intensité maximale de chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle)

Cette expérience définit donc clairement que la quantité d'acide mise en jeu n'est pas un facteur prépondérant, seule la nature de cet acide doit être considérée. Dans le cas de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) l'acide acétique est particulièrement efficace, cela peut s'expliquer par un effet tampon.

III.-2-2 Influence de la concentration d'acétate de sodium

Deux séries d'expériences sont effectuées pour définir l'influence de ce composé sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle).

Dans une première série, la quantité d'acide acétique étant gardée constante ($1,75 \cdot 10^{-2}$ mole par litre), nous faisons varier la concentration en acétate de sodium de $0,667 \cdot 10^{-5}$ à $3,33 \cdot 10^{-5}$ mole par litre ; les concentrations des autres constituants du mélange chimiluminescent sont identiques à celles décrites au paragraphe précédent.

A partir des résultats (tableau III-4) nous définirons plus particulièrement l'influence de la concentration en acétate sur la durée d'émission. Ces deux variables ne sont pas reliées par une loi mathématique simple, cependant les valeurs du tableau III-4 font apparaître une augmentation très sensible de la durée d'émission lorsque l'on diminue la quantité du catalyseur étudié. Par contre, l'intensité maximale de chimiluminescence est une

TABLEAU III-4

Mesures \ Concentration en acétate de sodium	$0,667 \cdot 10^{-5}$ mol. l ⁻¹	$1,333 \cdot 10^{-5}$ mol. l ⁻¹	$2,00 \cdot 10^{-5}$ mol. l ⁻¹	$3,33 \cdot 10^{-5}$ mol. l ⁻¹
Intensité maximale ^(a)	3,465	5,10	6,06	6,77
Intensité au bout de				
2 min	3,30	4,87	5,10	5,34
5 min	2,41	3,76	3,71	3,60
10 min	1,56	2,69	2,67	2,43
30 min	0,94	1,68	1,50	0,97
60 min	0,76	1,12	0,67	0,26
120 min	0,65	0,45		

(a) Unité relative.

fonction linéaire du logarithme de la concentration d'acétate de sodium (fig. 7), le coefficient de régression de la droite ainsi tracée étant égal à 0,993.

Ce dernier résultat nous a incité à étendre le domaine des concentrations du catalyseur en ne mesurant que la seule intensité maximale. Pour cette seconde série d'expériences, les constituants du mélange réactionnel sont les suivants : oxalate de bis(nitro-2 phényle) : 10^{-3} mole par litre ; dichloro-9,10 anthracène : $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole par litre ; peroxyde d'hydrogène (98 % en poids) : 10^{-3} mole par litre ; acide acétique : $1,75 \cdot 10^{-2}$ mole par litre.

Les résultats (fig. 8) amènent les remarques suivantes :

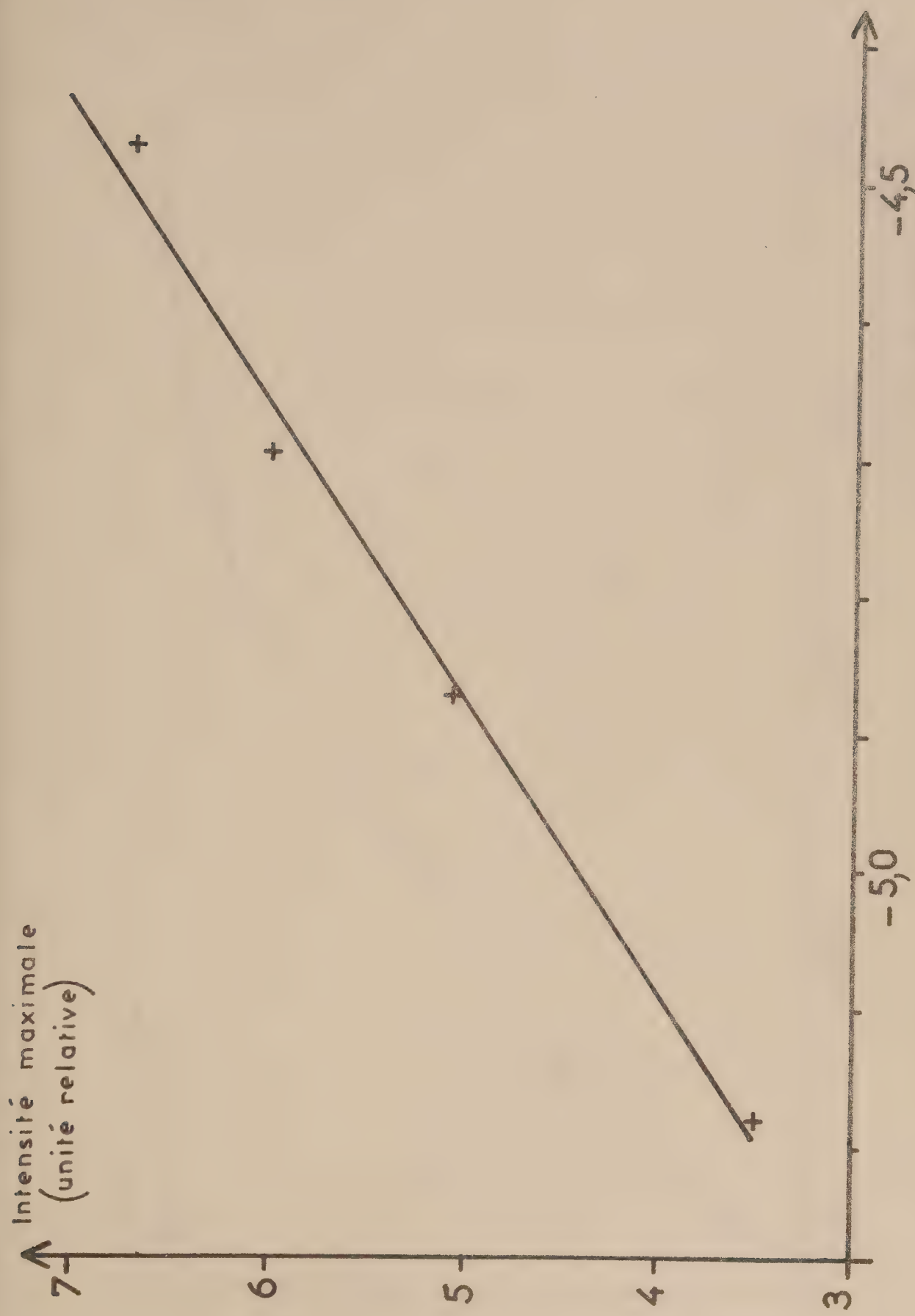
- L'intensité maximale est une fonction linéaire (coefficient de régression $r = 1$) du logarithme de la concentration en acétate dans l'intervalle de $0,667 \cdot 10^{-5}$ à $3,333 \cdot 10^{-5}$ mole par litre. Cette conclusion confirme les résultats de la série précédente.

- Pour des concentrations en acétate de sodium supérieures à $3,333 \cdot 10^{-5}$ mole par litre ou inférieures à $0,667 \cdot 10^{-5}$ mole par litre, les intensités maximales ne s'alignent plus avec les points précédents.

Nous pouvons donc penser que les conditions opératoires seront optimales dans le domaine privilégié à l'intérieur duquel l'intensité maximale de chimiluminescence est une fonction linéaire du logarithme de la concentration d'acétate.

Nous avons vérifié que l'acétate de sodium peut être introduit soit directement sous forme de sel (en solution dans l'acide acétique), soit formé au sein même du milieu réactionnel en neutralisant une partie de l'acide acétique par l'hydroxyde de sodium. Dans les deux cas, à condition d'opérer à concentration égale en acide et en acétate, la chimiluminescence de l'oxalate présente les mêmes caractéristiques.

D'autres acétates minéraux (cuivre, calcium, nickel, etc ...) ont été utilisés mais seul l'acétate de calcium amorce la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle), l'intensité lumineuse restant cependant très faible.



- Fig. 7 - Influence de la concentration en acétate de sodium sur l'intensité maximale de chimiluminescence de l'oxalate de bis (nitro-2 phényle)

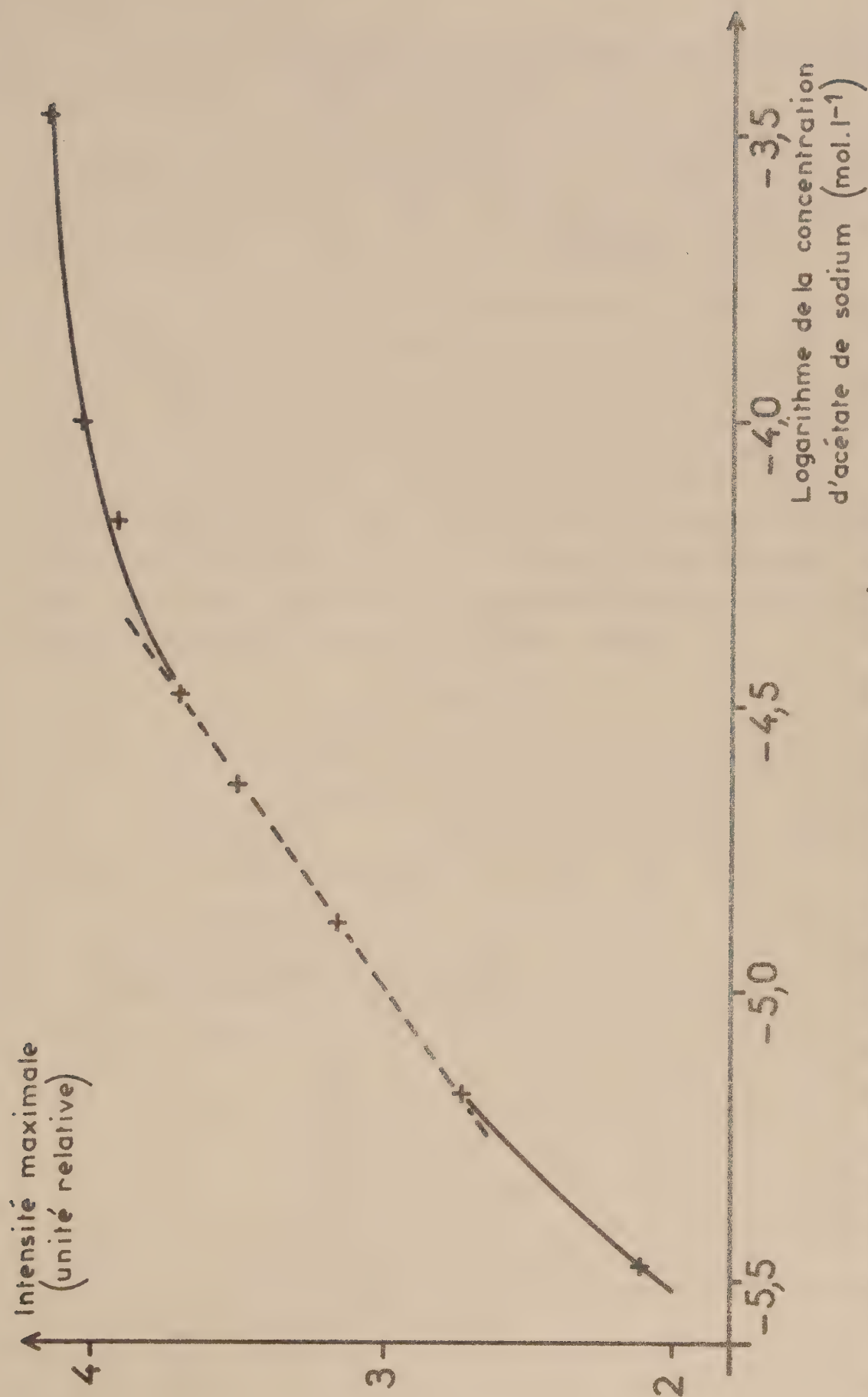


Fig. 8 - Influence de la concentration en acétate de sodium sur l'intensité maximale de chimiluminescence de l'oxalate de bis (nitro-2 phényle)

III.--2-3 Recherche du rapport optimal entre les concentrations d'acide et d'acétate

L'étude des actions séparées de l'acide acétique et de l'acétate de sodium sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) a mis en évidence les effets contradictoires de ces deux composés. Nous déterminerons dans ce paragraphe le rapport $\frac{[\text{acétate}]}{[\text{acide}]}$ optimal.

Cette étude a été réalisée de la façon suivante : pour chaque concentration d'acétate de sodium ($0,667.10^{-5}$; $1,667.10^{-5}$ et $2,667.10^{-5}$ mole par litre, nous avons recherché une concentration d'acide permettant d'obtenir, pour les trois systèmes chimiluminescents, des intensités maximales voisines. Cette façon d'opérer rend possible la comparaison des différents couples de catalyseur. Les résultats (tableau III-5) montrent que l'intensité lumineuse décroît plus rapidement pour des concentrations élevées en acétate, ainsi le système n° 1 est plus efficace que les deux autres. Cette remarque nous incite donc à définir des systèmes chimiluminescents mettant en jeu une concentration minimale en catalyseur basique.

TABLEAU III-5

Acétate de sodium Acide acétique	Concentrations (mol. l ⁻¹)		
	$0,667.10^{-5}$ $1,458.10^{-2}$	$1,667.10^{-5}$ $1,750.10^{-2}$	$2,667.10^{-5}$ $2,333.10^{-2}$
Système n°	1	2	3
Intensité maximale ^(a)	5,60	5,50	5,85
Temps (min) pour I =			
2,20	21	15	14
1,80	34	22	18
1,60	42	29	21
1,40	51	37	24
1,20	61	45	28
1,00	72	53	33

(a) Unité relative.

Pour une application ultérieure du phénomène, la réalisation des systèmes se fera donc comme suit : après avoir déterminé la plus faible concentration d'acétate de sodium (quantité juste nécessaire pour amorcer le début de la réaction) nous ajusterons la quantité d'acide en fonction de l'utilisation désirée (intensité lumineuse forte ou durée d'émission très longue).

III.-3 Le fluorescent

La nature du fluorescent introduit dans le mélange chimiluminescent définit la couleur de la lumière émise. C'est, en effet, le fluorescent qui capte l'énergie chimique de la réaction et qui la transforme en lumière.

Parmi les nombreux composés chimiques fluorescents (39), nous avons recherché ceux qui émettent dans le domaine du visible, c'est-à-dire dont le spectre d'émission se situe entre 350 et 750 nanomètres.

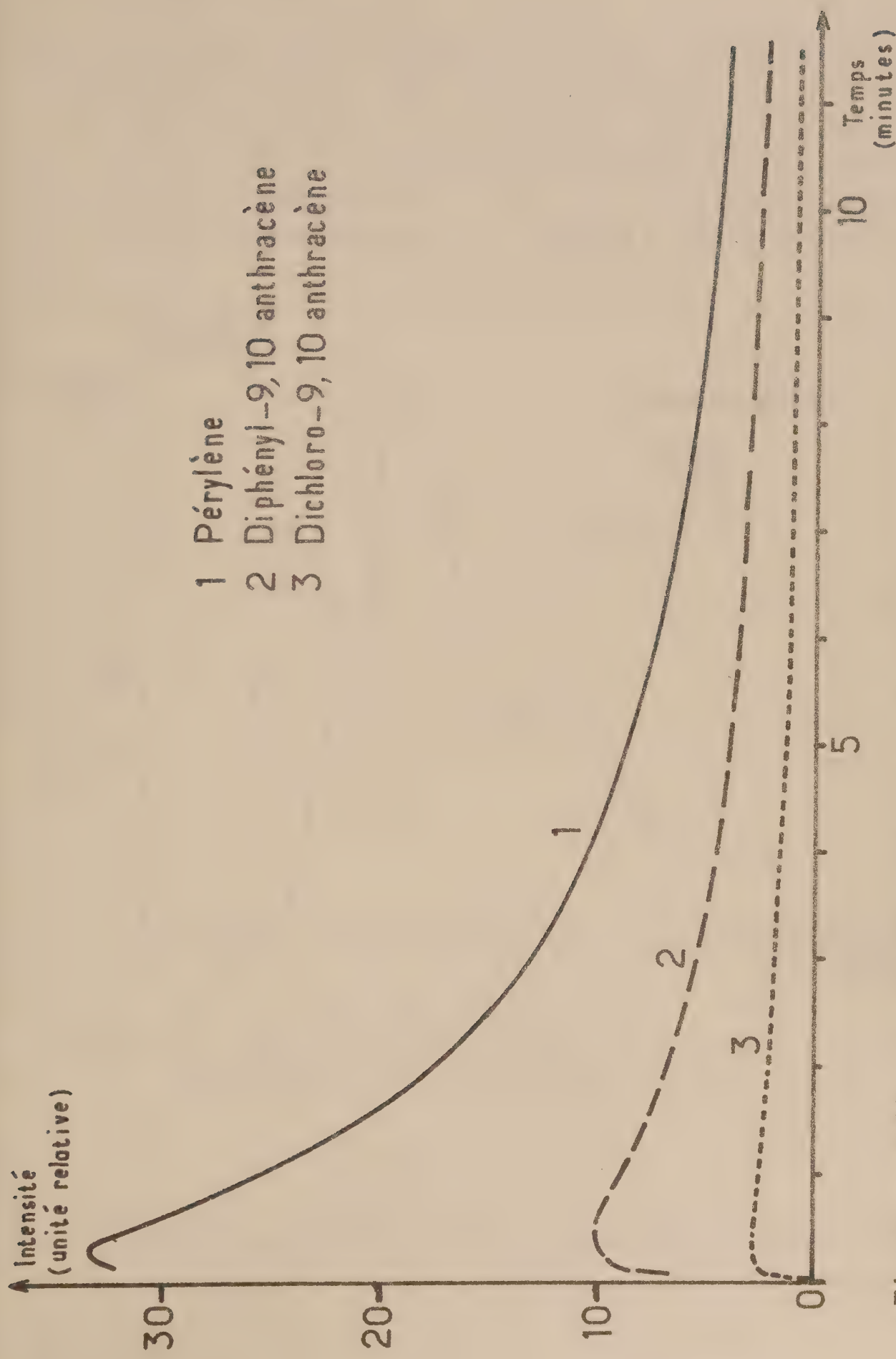
Un premier test qualitatif effectué sur de nombreux fluorescents **n défini** les composés pouvant être utilisés, citons plus particulièrement :

- d'une part, les hydrocarbures polycycliques ayant au moins trois noyaux condensés, par exemple l'anthracène, le naphtacène, le benzanthracène, le phénanthrène, le pérylène, etc..., pouvant être substitués par les groupements : chloro, bromo, phényle, alkyle, cyano, etc...

- d'autre part, les composés dérivés de la fluorescéine : éosine, érythrosine, rose Bengale, etc...

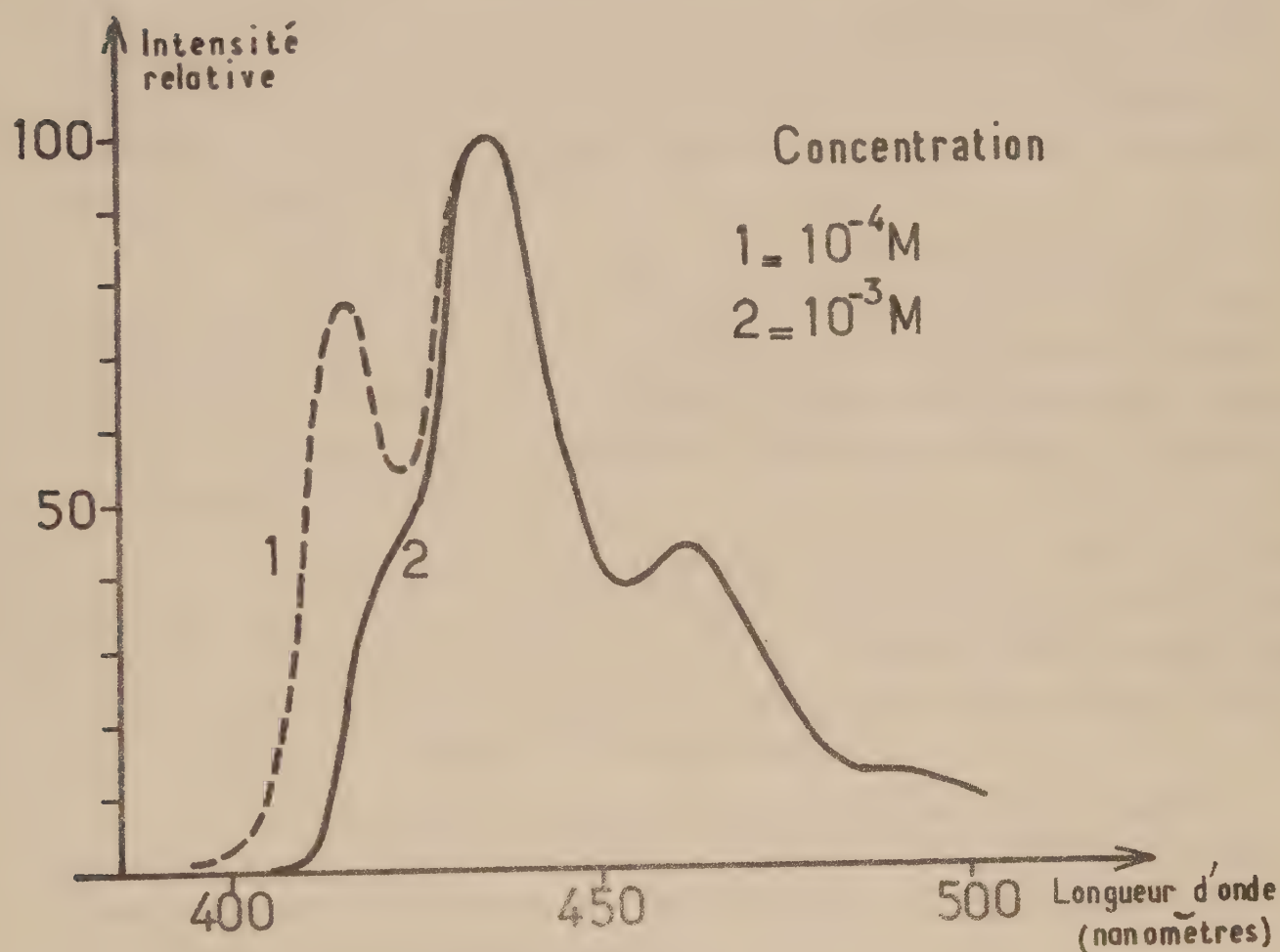
Nous avons comparé, dans un premier temps, deux dérivés de l'anthracène émettant une lumière violette, le dichloro-9,10 et le diphényl-9,10, qui ont respectivement des rendements de fluorescence de 55 et de 100 %. La chimiluminescence la plus intense est produite par le dérivé diphénylé : intensité maximale = 10,1, contre 2,8 pour l'isomère dichloré (à concentration égale). Cette expérience montre donc l'intérêt d'utiliser un composé possédant un rendement de fluorescence élevé.

A titre d'exemple, nous donnons (fig. 9) les courbes de décroissance de l'intensité lumineuse de trois systèmes utilisant le pérylène, le diphényl-9,10 anthracène ou le dichloro-9,10 anthracène.



— Fig.9 — Influence du fluoresent sur la chimiluminescence
de l'oxalate de bis nitro-2 phényle —

L'influence de la concentration du fluorescent sur l'activité chimiluminescente de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) n'a pu être étudiée que de façon relative. On sait, en effet, que la décroissance de l'intensité chimiluminescente est mesurée à longueur d'onde fixe (maxima d'émission du fluorescent) et qu'un fluorescent voit sa répartition spectrale varier en même temps que sa concentration (fig. 10). De ce fait, la lumière chimiluminescente ne peut être caractérisée uniquement par l'intensité maximale d'émission. Il faut, dans



— Fig. 10 — Spectre de fluorescence du dichloro-9,10 anthracène* —

* Les intensités de fluorescence représentées sur ce graphique n'ont pas été corrigées par le facteur de sensibilité spectrale du photomultiplicateur.

ce cas, tenir compte de la lumière émise sur tout le domaine spectral du fluorescent. Ce calcul d'intégration sur toute l'étendue de fluorescence fait intervenir le facteur de sensibilité spectrale du photomultiplicateur, facteur qui n'a pas été mesuré (voir paragraphe II-1-3). De ce fait, la comparaison d'expériences mettant en jeu deux fluorescents différents, ou bien le même fluorescent à concentrations variables (ayant donc des répartitions spectrales différentes) devient impossible. Il faut noter, par ailleurs, que, dans le cadre d'un emploi ultérieur de la chimiluminescence, la visibilité des différentes couleurs par l'œil humain constitue un facteur correctif supplémentaire. On sait, en effet, qu'en vision scotopique le maximum de visibilité se situe à 510 nanomètres, c'est-à-dire en lumière bleu-vert, les autres couleurs paraissant moins brillantes (40).

C'est pourquoi, nous avons renoncé à effectuer une étude très poussée, seules les variations de l'intensité maximale en fonction de la concentration du fluorescent étant enregistrées. Les résultats obtenus avec quatre fluorescents : (dichloro-9,10 anthracène, diphényl-9,10 anthracène, pérylène et éosine) utilisés à deux concentrations différentes (tableau III-6) amènent les commentaires suivants :

- Une augmentation de la quantité de fluorescent accroît à la fois la durée d'émission et l'intensité maximale ; l'éosine échappe toutefois à cette règle. Ce fluorescent, introduit dans le milieu réactionnel sous sa forme acide, apporte, aux concentrations élevées, un excès d'acidité provoquant une diminution de l'intensité maximale de chimiluminescence.

- On observe de très grandes différences entre les intensités maximales des différents fluorescents et, comme nous l'avons signalé précédemment, les composés ayant les plus forts rendements de fluorescence sont les plus efficaces en chimiluminescence.

- La quantité de lumière émise augmente en même temps que la concentration en fluorescent sauf dans le cas du pérylène pour lequel cette valeur diminue légèrement. Pour expliquer ce résultat nous pouvons mettre en cause soit une dégradation du fluorescent (constatée à maintes reprises) soit un effet de saturation ("quenching") qui intervient à concentration élevée en fluorescent.

TABLEAU III-6

Fluorescent	Dichloro-9,10 anthracène		Diphényl-9,10 anthracène		Pérylène		Eosine	
Concentration ^(a)	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-4}	10^{-3}	5.10^{-4}	10^{-3}
Mesures								
Intensité maximale ^(b)	1,61	2,77	8,68	10,14	30,53	33,35	11,59	5,42
Temps (min) pour I =								
20					2	2		
10					4	4	1	
8				1	6	6	3	
6			2	3	8	8	5	
4			4	5	15	13	9	5
2		3	12	14	33	30	18	19
1	4	11	29	37	60	56	32	40
0	170	190	385	405	480	552	336	480
Lumière totale ^(b)	1,15	1,94	4,27	5,32	10,97	10,30	5,15	5,39
Temps 3/4 (min)	43	47	49	58	51	51	31	60

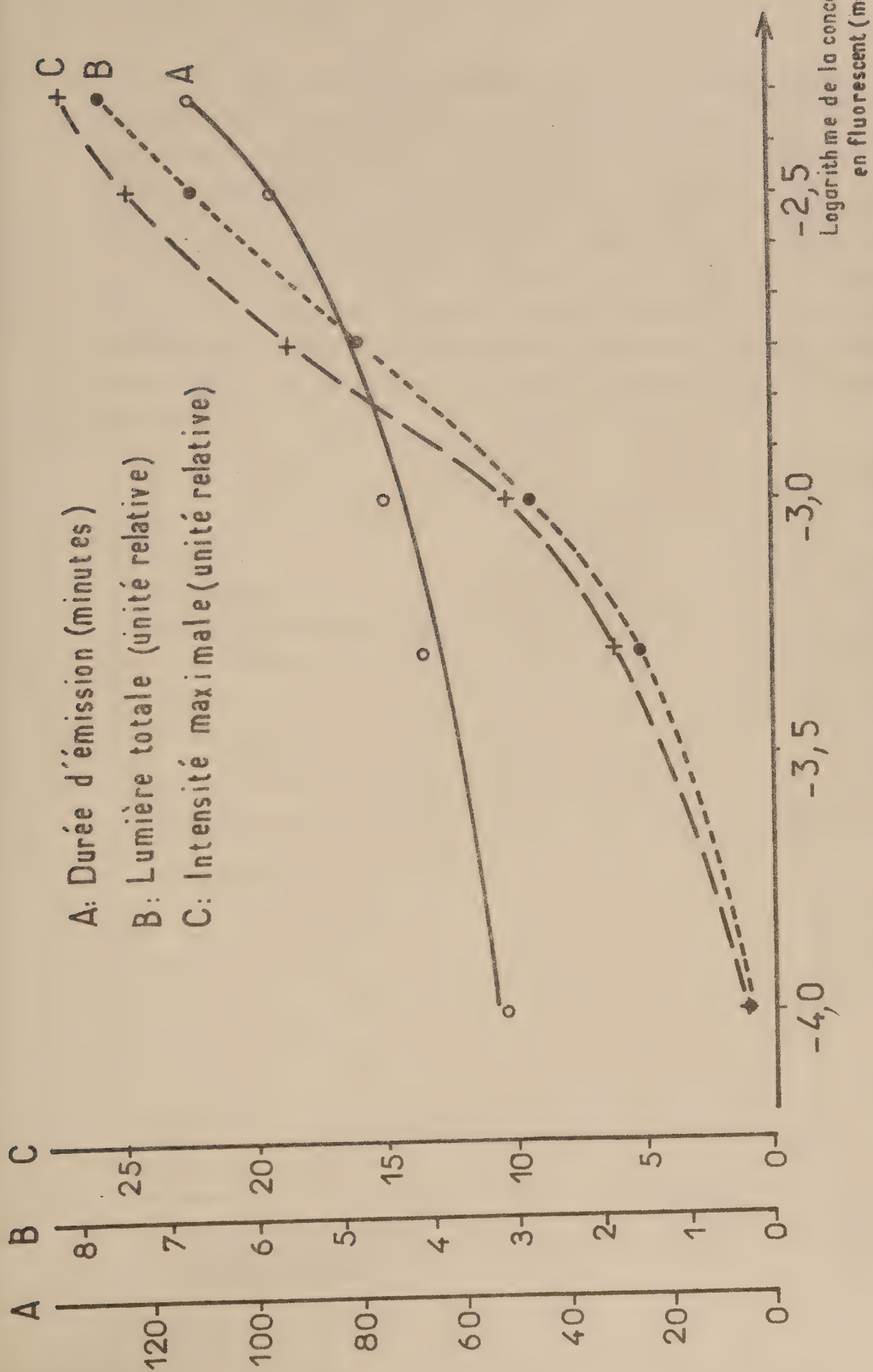
(a) Concentration en mole par litre.

(b) Unités relatives.

Ainsi, outre la couleur, la nature du fluorescent utilisé est un facteur essentiel qui définit les caractéristiques de la lumière chimiluminescente. Pour illustrer ces recherches, nous donnons les résultats obtenus avec le dichloro-9,10 anthracène (fig. 11). En plus des conclusions générales que nous avons énoncées précédemment, remarquons que ce fluorescent devient particulièrement efficace à concentration supérieure à 5.10^{-4} mole par litre.

III.-4 L'ester oxalique

L'ester oxalique définit, par son activité vis-à-vis de l'oxydant, les propriétés du système chimiluminescent et, de ce fait, il peut être considéré comme le "moteur" de la réaction.



— Fig. 11 — Influence de la concentration en dichloro-9, 10 anthracène sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) —

Dans le cadre de la première partie de ce mémoire intéressons-nous uniquement à l'oxalate de bis(nitro-2 phényle); les autres esters oxaliques seront étudiés dans la deuxième partie. Nous déterminerons dans ce paragraphe l'influence de la concentration d'ester sur les caractéristiques du système chimiluminescent. Pour cette étude, lorsque nous multiplions par 3 la concentration de l'ester, celle des autres constituants du mélange réactionnel (même le catalyseur) est également multipliée par ce facteur. Nous utilisons ce procédé parce qu'il n'est pas possible de définir *a priori* la quantité optimale de catalyseur, cependant les résultats du paragraphe III-2-3 montrent qu'une telle concentration de catalyseur est trop élevée. Les résultats (tableau III-7) sont néanmoins significatifs.

TABLEAU III-7

Ester ^(a) Fluorescent ^(b) Peroxyde d'hydrogène ^(c) Acide acétique Acétate de sodium	Concentration (mol. l ⁻¹)			
	10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³
	0,5.10 ⁻³	1,65.10 ⁻³	3,33.10 ⁻³	3,33.10 ⁻³
	10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³
	1,75.10 ⁻²	5,83.10 ⁻²	5,83.10 ⁻²	0,105
	1,33.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵
Essai n°	1	2	3	4
Intensité maximale ^(d)	1,45	9,14	11,74	4,32
Temps (min) pour I =				
8		2	3	
6		3	4	
4		5	6	5
2		12	11	12
1	4	33	24	20
0,5	21	127	145	46
0	190	400	950	1350
Lumière totale ^(d)	1,50	7,3	8,75	8,55

(a) Oxalate de bis(nitro-2 phényle) (b) Dichloro-9,10 anthracène
(c) Peroxyde à 98 % en poids en solution dans le phtalate de diméthyle
(d) Unités relatives

Ainsi la comparaison entre les essais n° 1 et 2 (solution n° 2 trois fois plus concentrée que la solution n° 1), fait apparaître une très nette différence d'intensité maximale (facteur de proportionnalité égal à 6,3), de rendement (facteur de 4,85) et de durée d'émission (facteur de 2,1). L'augmentation de la concentration d'ester favorise donc l'obtention de systèmes chimiluminescents efficaces.

Remarquons également que, à la concentration 3.10^{-3} mole par litre en ester, les renseignements déjà recueillis précédemment sont toujours valables :

- augmentation de l'intensité maximale, de la durée d'émission et de la lumière émise lorsqu'on élève la concentration en fluorescent (essais n° 2 et 3) ;
- diminution de l'intensité maximale et augmentation de la durée d'émission lorsqu'on élève la concentration en acide (essais n° 3 et 4).

Bien que les quantités de catalyseur n'aient pas été optimisées, nous avons montré dans ce paragraphe qu'une augmentation de la concentration en ester améliorerait sensiblement les caractéristiques d'un mélange chimiluminescent.

III.-5 Le solvant

Comme pour l'ester oxalique précédemment étudié, nous n'avons pas recherché, dans cette première partie, de solvants autres que le phtalate de diméthyle. Néanmoins, au cours de nos travaux, nous avons été amenés à utiliser le phtalate de diéthyle qui a donné des résultats en tous points semblables à son homologue diméthylé.

III.-6 Conclusions

Le bilan des recherches exposées dans ce chapitre est illustré par le tableau III-8.

TABLEAU III-8

Constituant			Influence d'une élévation de concentration sur les caractéristiques lumineuses chimiluminescentes		
Rôle	Nature	Concentration optimale	Intensité maximale	Durée d'émission	Lumière émise
Ester oxalique	Oxalate de bis (nitro-2 phényle)	Fonction de l'utilisation désirée	Augmentation variable suivant la concentration du catalyseur	Augmentation	Augmentation variable suivant la concentration du catalyseur
	Acide organique (dépend de l'ester utilisé)	Fonction de l'utilisation désirée	Diminution proportionnelle au logarithme de la concentration	Augmentation	Augmentation
	Sel de sodium de l'acide choisi	Juste suffisante pour amorcer l'émission lumineuse	Augmentation proportionnelle au logarithme de la concentration (Dans un domaine bien défini de celle-ci)	Diminution	Diminution
Oxydant	H_2O_2	Stoechiométrie oxalate- H_2O_2 [1:1]	Augmentation proportionnelle au logarithme de la concentration	Diminution	Diminution pour une stoechiométrie oxydant ester supérieure à [3:1]
Fluorescent	Choisi en fonction de la couleur désirée	Fonction de l'utilisation désirée	Augmentation variable suivant la nature du fluorescent	Augmentation	Augmentation variable suivant la nature du fluorescent

- CHAPITRE QUATRIEME -

IV.- ESSAI D'INTERPRETATION DU MECANISME REACTIONNEL.

Le mécanisme réactionnel proposé par les chercheurs de l'American Cyanamid Company (chapitre I) concerne uniquement les oxalates libérant une lumière chimiluminescente sans intervention d'un catalyseur basique, nous avons donc essayé d'établir un mécanisme applicable à tous les systèmes chimiluminescents. Les moyens dont nous disposons au laboratoire ne sont pas suffisants pour donner une réponse définitive à un problème aussi complexe, nous tenterons néanmoins d'apporter, dans ce chapitre, notre contribution à l'interprétation de ce mécanisme.

IV.-1 Espèce émettrice

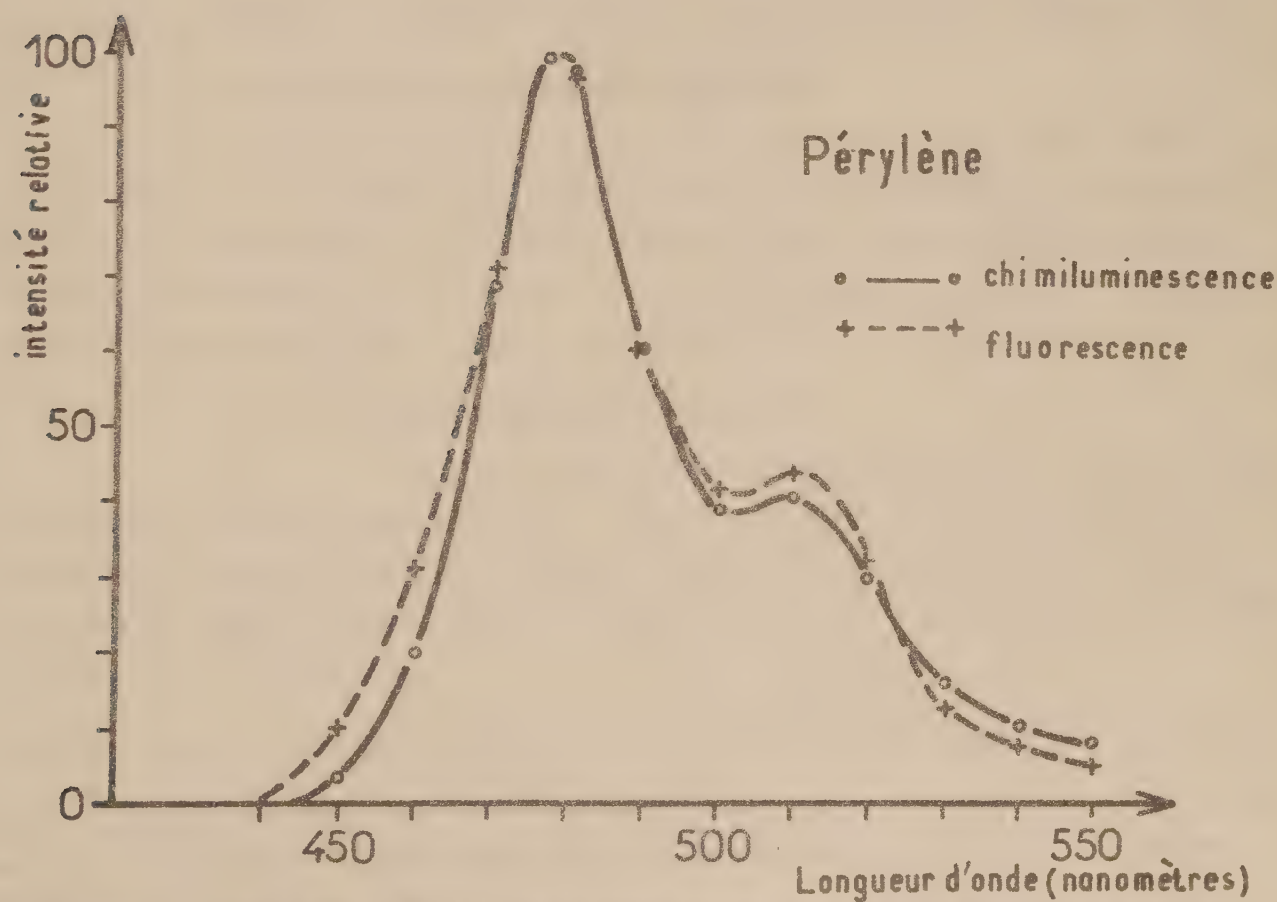
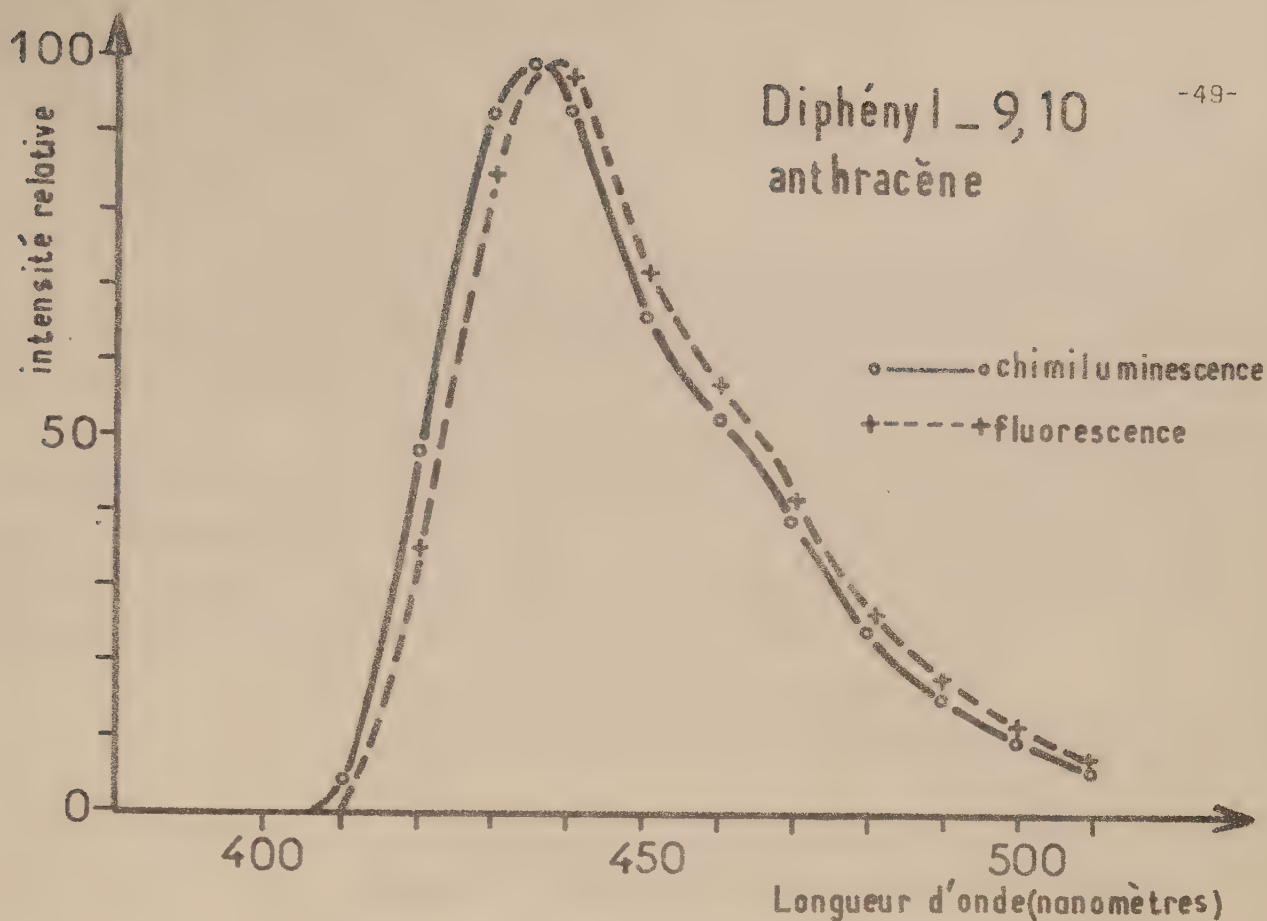
Pour définir le composé responsable de l'émission lumineuse, nous renouvelons les travaux de RAUHUT et de ses collaborateurs (14) : nous mesurons, d'une part, la répartition spectrale de la lumière émise par un système chimiluminescent, d'autre part, la répartition spectrale de fluorescence du composé fluorescent. La similitude des deux courbes (figure 12) confirme bien que l'état excité singulet du fluorescent est responsable de l'émission lumineuse.

IV.-2 Formation du phénol

L'o-nitrophénol, produit lors de la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle), peut être facilement dosé par spectrophotométrie UV ; ce phénol, en solution dans le phtalate de diméthyle, possède un maximum d'absorption à 353 nanomètres ($\epsilon = 3210$).

Dans l'expérience décrite ci-dessous, nous mesurons en continu la quantité de lumière émise et, à intervalles réguliers, nous déterminons l'absorbance (donc la concentration en phénol) de la solution chimiluminescente. La composition initiale de celle-ci est:

Oxalate de bis(nitro-2 phényle)	: 5.10^{-4} mole par litre
Pérylène	: 3.10^{-4} mole par litre
Peroxyde d'hydrogène (à 98 % en poids)	: 5.10^{-4} mole par litre
Acide acétique	: 7.10^{-3} mole par litre
Acétate de sodium	: 5.10^{-6} mole par litre
Solvant	: phtalate de diméthyle distillé



- Fig 12 - Spectres de fluorescence et de chimiluminescence -

Les valeurs de l'intensité représentées sur ces graphiques n'ont pas été corrigées par le facteur de répartition spectrale du photomultiplicateur

Pour les mesures de l'absorbance nous intercalons, entre la cuve contenant l'échantillon et le détecteur du spectrophotomètre, un filtre approprié qui arrête la lumière de nature chimiluminescente*.

Nous représentons simultanément (figure 13) la lumière émise et le phénol formé au cours de la réaction. En ordonnée, les échelles sont choisies de telle façon que les valeurs de ces deux variables (lumière émise et phénol formé) soient confondues au temps final. Il en résulte, que tout au long de l'expérience, les deux valeurs observables sont proportionnelles.

Deux hypothèses peuvent donc être formulées :

- L'émission de lumière et la formation de phénol sont simultanées.
- Les réactions qui suivent la libération du phénol et qui conduisent à l'émission lumineuse sont très rapides.

Nous ne pouvons pas opter définitivement pour l'une ou l'autre de ces hypothèses, toutefois la seconde nous paraît la plus vraisemblable.

IV.-3 Mode d'action du peroxyde d'hydrogène

Dans deux séries d'expériences nous avons, d'une part, défini la stoechiométrie ester-oxydant et, d'autre part, tenté de suivre la consommation du peroxyde d'hydrogène au cours de la réaction chimiluminescente. Ces recherches ont été possibles après la mise au point d'un dosage du peroxyde d'hydrogène à faible concentration dans le phtalate de diméthyle (voir Annexe I).

IV.-3-1 Stoechiométrie ester-oxydant

RAUHUT et ses collaborateurs (19) ont défini la stoechiométrie ester-oxydant égale à $[1:1]$. Toutefois leur technique opératoire nous a semblé peu précise et sujette à caution, leurs résultats ne le faisant pas apparaître clairement. Aussi, avons-nous repris cette détermination en travaillant de façon plus rationnelle.

* Ce filtre (SPECIVEX réf. A358a, fabriqué par la société M.T.O.), utilisé en double épaisseur, laisse passer 70 % de la lumière à 353 nanomètres, mais seulement 4 % à 400 nanomètres.

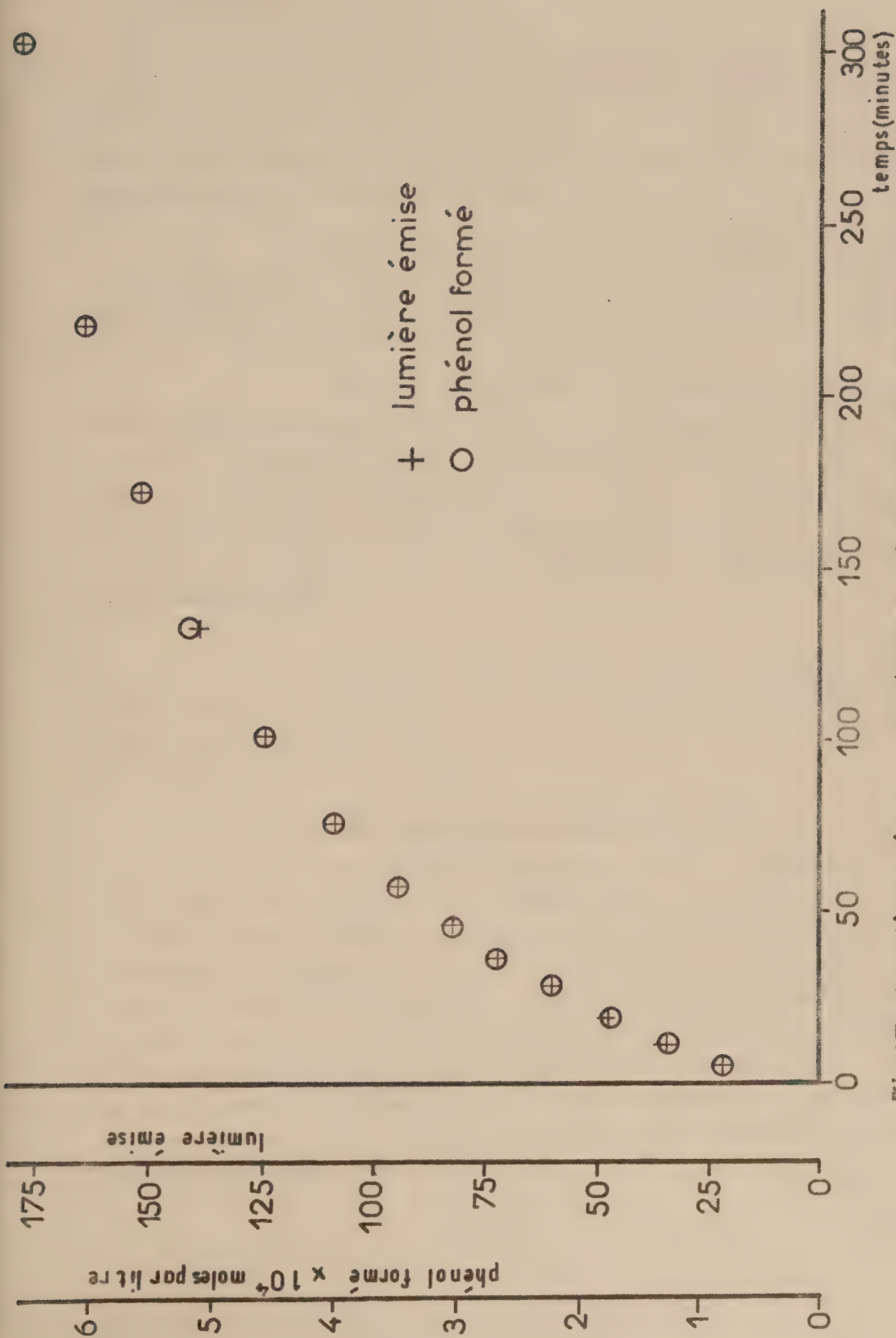


Fig13_Lumière émise et phénol formé lors de la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro 2 phényle)-

Le principe de nos expériences est simple : nous mesurons la quantité d'oxydant consommé au cours de la réaction chimiluminescente en dosant, avant réaction et après extinction totale de la lumière, l'oxydant présent dans le milieu réactionnel. Trois essais ont été effectués en faisant varier la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

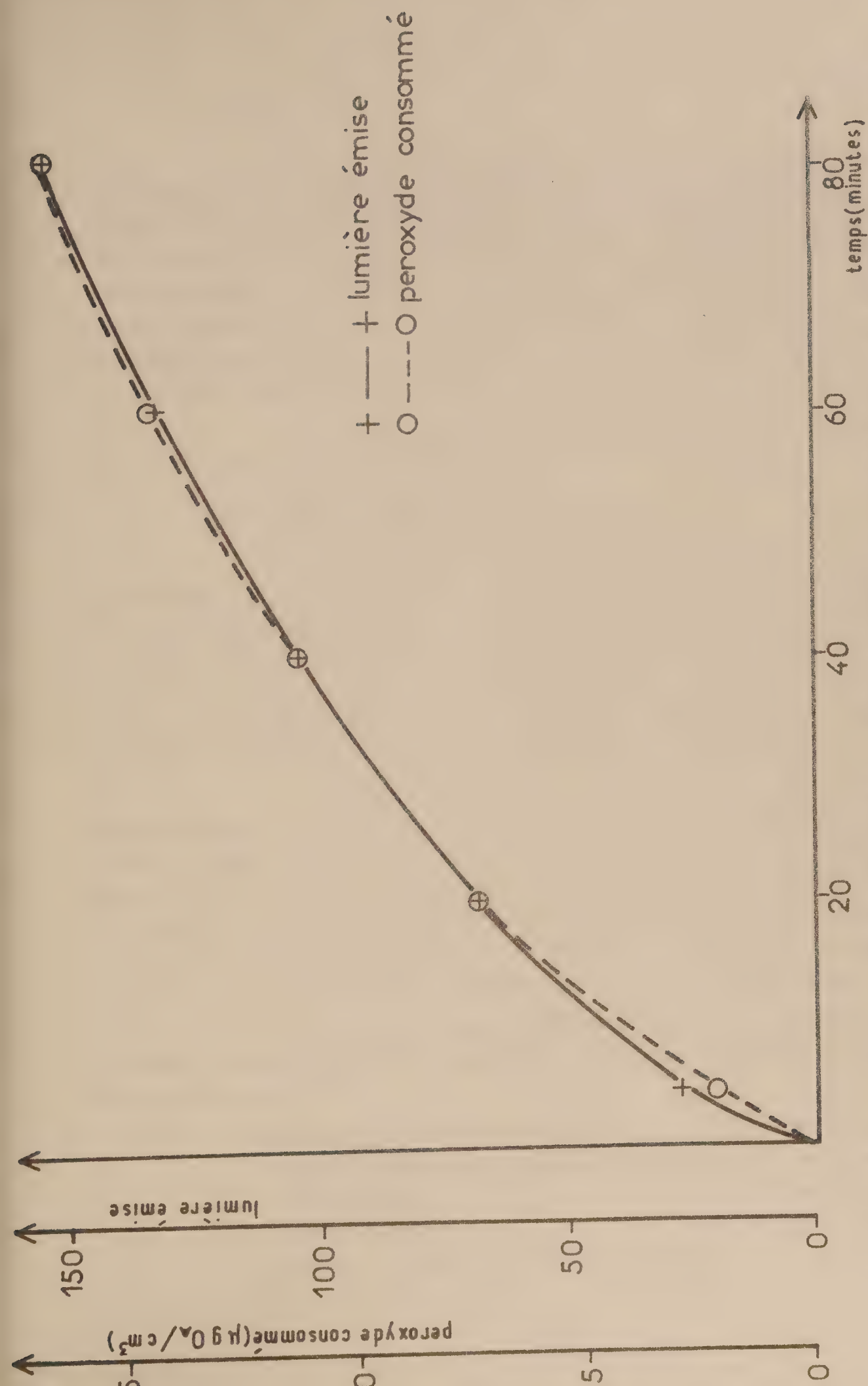
Dans la première expérience, les concentrations molaires d'eau oxygénée et d'oxalate étant initialement égales (stoechiométrie [1:1]), nous ne détectons plus, en fin de réaction et après extinction totale de la lumière, de peroxyde : celui-ci a donc entièrement réagi.

Pour les autres essais, l'eau oxygénée est introduite au début de la réaction en très fort excès (2,5 fois la concentration en ester). A la fin de l'émission lumineuse, la consommation d'oxygène actif (O_A), pour ces deux expériences est respectivement de 31,3 et 34,0 $\mu g O_A / cm^3$. La stoechiométrie ester-oxydant de [1:1] correspondant à une consommation de 32,0 $\mu g O_A / cm^3$, ces expériences confirment donc bien que l'oxalate et le peroxyde d'hydrogène réagissent mole à mole.

Il est cependant curieux de constater (paragraphe III-1) que la quantité de lumière émise par un système chimiluminescent croît pour des concentrations d'oxydant supérieures à la stoechiométrie [1:1]. Nous tenterons d'expliquer ce résultat ultérieurement.

IV.-3-2 Cinétique de la consommation d'oxydant

Pour établir une relation entre la consommation d'oxydant et la lumière émise par un système chimiluminescent, nous mesurons, en fonction du temps, ces deux variables. Plusieurs expériences, conduisant aux mêmes conclusions, sont effectuées et nous représentons (figure 14) les résultats de l'une d'elle. En ordonnée, les échelles sont choisies de telle façon qu'au temps final, les valeurs de la lumière émise et du peroxyde consommé soient confondues. Il en résulte que les deux valeurs observables sont proportionnelles : en effet, les deux courbes se confondent. Notons cependant une anomalie à la première mesure, anomalie qui ne peut pas être expliquée et qui se reproduit lors de tous les essais effectués.



_ Fig.14 _ Lumière émise et peroxyde d'hydrogène consommé lors de la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) _

Le dosage du peroxyde d'hydrogène employé (Annexe I) pour ces expériences étant également applicable à tous les peroxydes organiques, les résultats sont, de ce fait, difficilement interprétables. En effet, rien ne permet de supposer que l'oxygène actif restant dans le milieu réactionnel se trouve obligatoirement à l'état de peroxyde d'hydrogène. Bien au contraire, on peut envisager, comme les chercheurs de l'American Cyanamid Company, la présence d'un peracide intermédiaire qui réagirait, dans le cadre du dosage de l'oxygène actif utilisé, comme le peroxyde d'hydrogène.

Nous avons donc recherché, dans les études suivantes, de déceler la présence éventuelle d'un peracide.

IV.-4 Formation intermédiaire d'un peracide

Il est possible d'arrêter l'émission lumineuse d'un système chimiluminescent en introduisant, dans le milieu réactionnel une petite quantité de sulfure de diphényle. Ce dernier a la propriété de réagir spécifiquement avec les peracides (41) en formant un sulfoxyde ou une sulfone, l'oxygène actif du peracide étant détruit au cours de ce traitement. Ainsi, l'arrêt de l'émission lumineuse, provoqué par le sulfure, indique bien qu'un peracide est formé intermédiairement lors du cheminement radiatif d'une réaction chimiluminescente.

Quantitativement, il est possible de définir la composition d'un mélange peracide + peroxyde d'hydrogène par la technique de dosage décrite en Annexe II. Nous avons utilisé ce mode opératoire pour déterminer la quantité de peracide formé au cours d'une émission chimiluminescente. Les résultats obtenus ne permettent pas de déceler avec certitude la présence d'un peracide intermédiaire. Cet échec peut s'expliquer par la trop faible concentration de peracide, qui ne peut être déterminée avec précision dans les conditions du dosage.

Nous avons renouvelé l'expérience précédente en omettant volontairement le fluorescent dans la composition du mélange réactionnel ; celle-ci est donc la suivante :

Oxalate de bis(nitro-2 phényle)	: 2.10^{-3} mole par litre
Peroxyde d'hydrogène (à 98 % en poids)	: $2,8.10^{-3}$ mole par litre
Acide acétique	: $2,3.10^{-2}$ mole par litre
Acétate de sodium	: $2,4.10^{-5}$ mole par litre
Solvant	: phtalate de diméthyle distillé

Les résultats regroupés dans le tableau IV-1 indiquent bien la présence d'un peracide dont la concentration est sensiblement égale au 1/10 de la concentration de peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu.

TABLEAU IV-1

Temps (minutes)	Peroxyde d'hydrogène		Peracide	
	$\mu\text{g O}_A$ dosé	mole par litre	$\mu\text{g O}_A$ dosé	mole par litre
0	224	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0	0
5	191	$2,4 \cdot 10^{-3}$	20	$2,5 \cdot 10^{-4}$
20	185	$2,3 \cdot 10^{-3}$	7	$0,9 \cdot 10^{-4}$
30	175	$2,2 \cdot 10^{-3}$	17	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Ainsi, nous décelons avec certitude la présence d'un peracide dont la durée de vie est fonction de la présence du fluorescent, ce dernier semblant participer effectivement à la réaction.

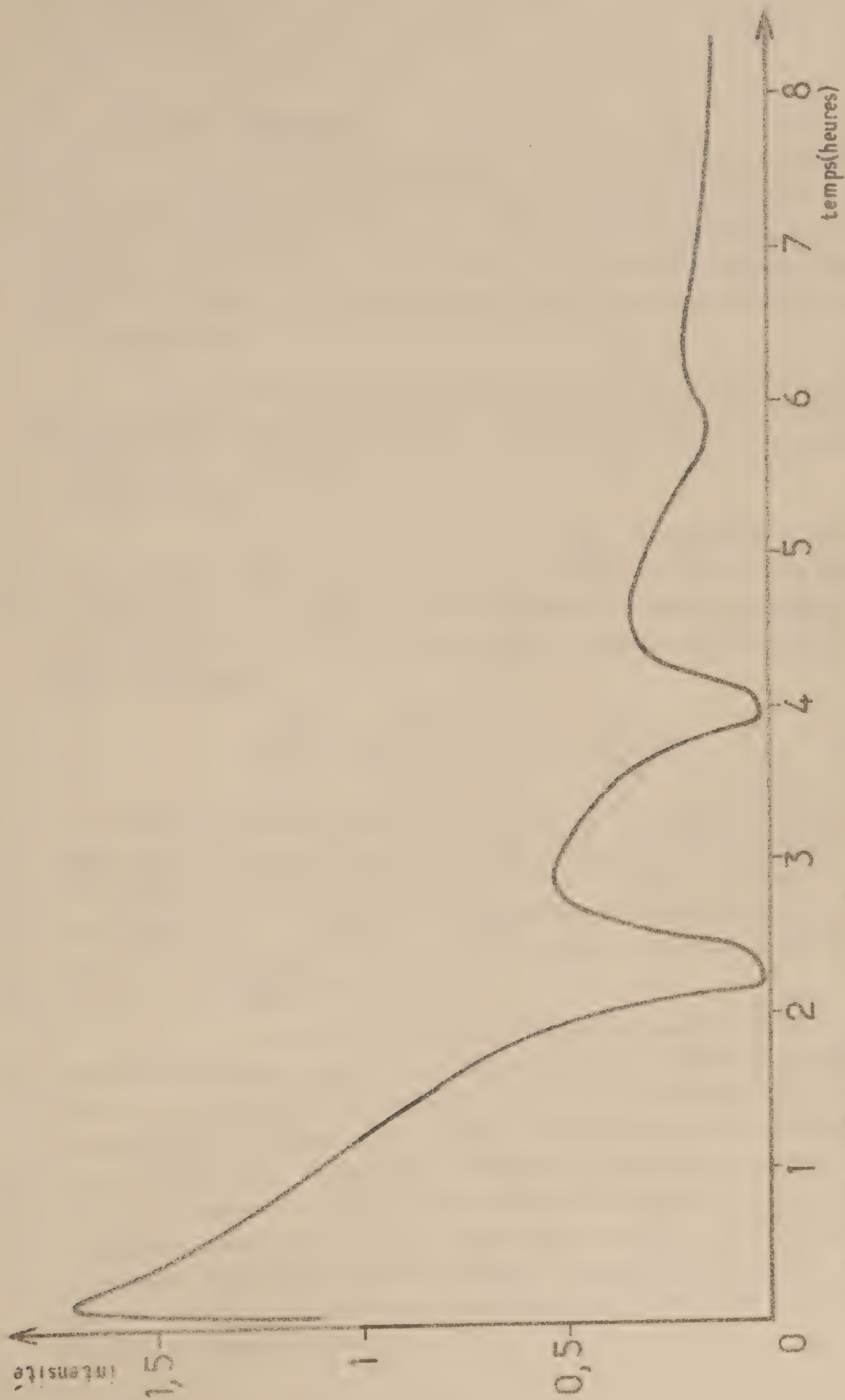
IV.-5 "Fractionnement" de l'émission lumineuse

Sous ce nom, nous désignons un phénomène très curieux constaté incidemment mais que nous avons pu renouveler.

Ce "fractionnement" a été observé, pour la première fois, en étudiant l'influence de la concentration d'acétate de sodium. En effet, une forte diminution de celle-ci, qui améliore par ailleurs les propriétés chimiluminescentes du système, provoque une suite d'extinctions et de réémissions de lumière et ceci sans intervention d'un facteur extérieur à la réaction (figure 15).

Qualitativement, nous avons constaté qu'une nouvelle addition d'acétate de sodium permet de réémettre la lumière lorsque celle-ci est momentanément éteinte, ce composé étant le seul constituant du mélange chimiluminescent à provoquer cette réémission. Par ailleurs, le "fractionnement" de la chimiluminescence est favorisé par un rapport $\frac{\text{fluorescent}}{\text{oxydant}}$ voisin de 1, et des concentrations de fluorescent et de peroxyde d'hydrogène très supérieures à celle de l'oxalate.

Nous essayons, dans le paragraphe suivant, d'expliquer ce phénomène.



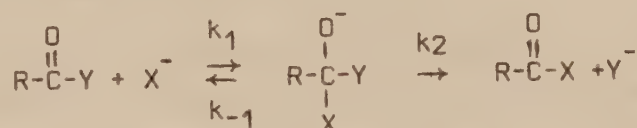
— Fig. 15 — "Fractionnement" de l'émission lumineuse —

IV.-6 Discussion

Au cours de ce chapitre, qui ne constitue pas la partie essentielle de ce travail, nous avons tenté d'apporter notre contribution à l'étude du mécanisme réactionnel. Les résultats obtenus avec l'oxalate de bis(nitro-2 phényle), ester qui nécessite un catalyseur pour amorcer l'émission lumineuse, sont très intéressants et nous tenterons, dans ce paragraphe, de leur donner une signification.

Après avoir montré, par comparaison des spectres de fluorescence et de chimiluminescence, que l'espèce émettrice est bien l'état excité singulet du fluorescent, nous avons défini, par une technique exempte de toute ambiguïté la stoechiométrie [1:1] ester-oxydant.

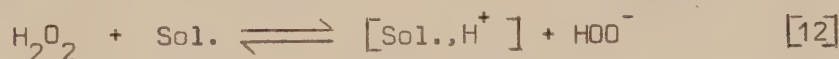
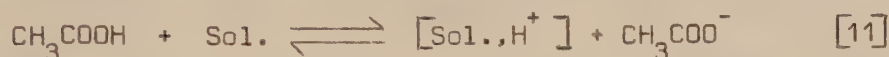
Pour expliquer l'existence de deux catégories d'oxalate (ceux qui réagissent directement avec le peroxyde d'hydrogène et ceux qui nécessitent la présence d'un catalyseur) nous nous référons aux travaux de WIBERG (42). D'après ce chercheur, un composé carbonyle $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Y}$ réagit avec un agent nucléophile X^- suivant :



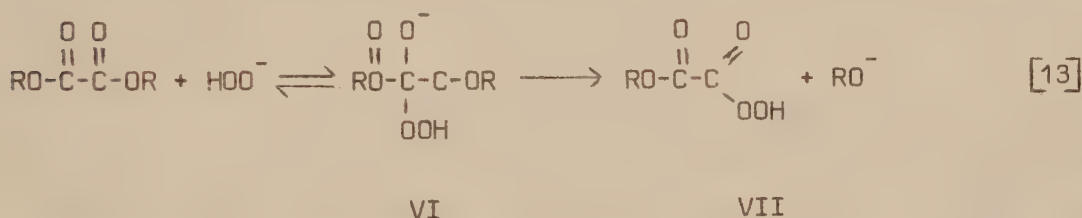
La vitesse de la réaction dépend à la fois de k_1 et du rapport $\frac{k_2}{k_{-1}}$. La nucléophilie de l'ion attaquant agit sur le facteur k_1 , tandis que le rapport $\frac{k_2}{k_{-1}}$ est fonction des basicités relatives de X^- et Y^- . Ainsi, si X^- est une base plus faible que Y^- , la réaction ne peut pas avoir lieu, par contre si X^- est une base plus forte que Y^- la réaction se produit et sa vitesse est largement fonction de la nucléophilie de X^- .

La réaction du peroxyde d'hydrogène avec les oxalates étudiés libère un phénol qui, dans le contexte des travaux de WIBERG, est toujours plus acide que le peroxyde d'hydrogène, la vitesse de réaction est donc uniquement fonction de la nucléophilie de l'oxydant. Dans le phtalate de diméthyle, solvant peu dissociant, le peroxyde d'hydrogène se trouve presque exclusivement à l'état de molécules neutres, forme faiblement nucléophile (43). De ce fait, l'oxydant ne réagira qu'avec les oxalates très actifs, c'est-à-dire dérivés des phénols substitués par des groupements très électro-attracteurs. C'est le cas, par exemple, de l'oxalate de bis(dinitro-2,4 phényle) qui n'est pas étudié dans le présent mémoire.

La présence d'un catalyseur, dans le milieu réactionnel, entraîne les équilibres suivants* :



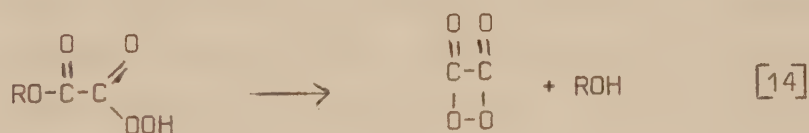
L'ion perhydroxyle, meilleur nucléophile que la molécule neutre de peroxyde d'hydrogène (43), pourra alors oxyder les oxalates moins réactifs selon un schéma similaire à celui décrit par WIBERG** :



Un composé tétrahédrique analogue à VI est décrit comme intermédiaire de l'hydrolyse des esters (44).

La suite du mécanisme réactionnel est plus difficile à envisager, cependant, après les travaux des équipes dirigées par CORDES (20) et DECORPO (21), nous pouvons considérer comme probable l'existence du dioxétane dione-1,2 (composé IV). Deux voies sont alors théoriquement possibles, à partir du peracide VII, pour conduire à ce peroxyde cyclique :

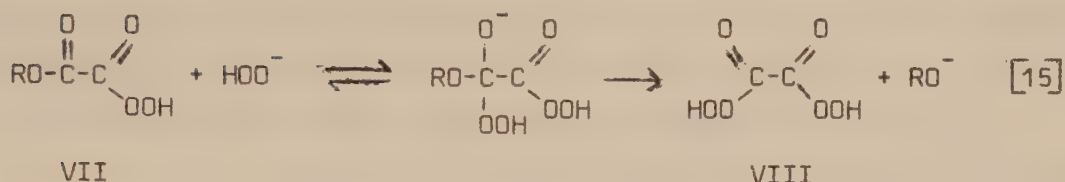
a- Transformation spontanée du peracide VII :



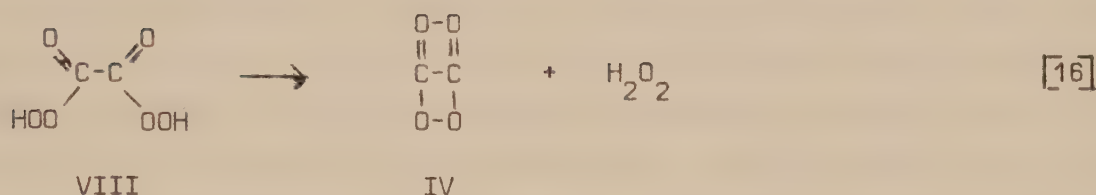
* Le phtalate de diméthyle est représenté, dans ces équilibres par l'abréviation Sol.

** En dépliant la double page placée à la fin du chapitre, on peut suivre plus aisément le mécanisme décrit dans ce paragraphe.

b- Formation intermédiaire de l'acide diperoxyalique VIII par action d'un deuxième ion perhydroxyle :



et :



Le deuxième mécanisme nous semble le plus probable : en effet, il peut expliquer, par la mise en oeuvre d'une deuxième molécule d'oxydant, les meilleurs résultats lumineux obtenus pour des rapports $\frac{\text{oxydant}}{\text{oxalate}}$ supérieurs à 1 (paragraphe III-1). En fin de réaction, la stoechiométrie [1:1] est respectée grâce à la libération, dans l'étape [16] d'une molécule de peroxyde d'hydrogène.

La formation de l'ion perhydroxyle, qui définit la vitesse d'oxydation de l'oxalate, donc les caractéristiques de l'émission lumineuse, est fonction des équilibres [10] à [12]. Remarquons que seul l'acétate de sodium amorce l'émission lumineuse en permettant la formation d'ions perhydroxyle (équilibres [10] et [12]), l'acide acétique jouant un rôle inverse (équilibres [11] et [12]) donc modérateur. L'action antagoniste de ces deux composés permet de moduler l'intensité lumineuse. Ces équilibres traduisent aisément l'effet, sur l'émission lumineuse, d'une variation de la concentration d'un des réactifs. Par exemple, l'augmentation de la quantité d'acide acétique déplace l'équilibre [11] vers la droite mais l'équilibre [12] vers la gauche ; la formation de l'ion perhydroxyle est donc plus faible et il en résulte une diminution de l'intensité lumineuse. En suivant un raisonnement identique, nous définirons l'influence, sur l'émission lumineuse, de l'acétate de sodium ou du peroxyde d'hydrogène.

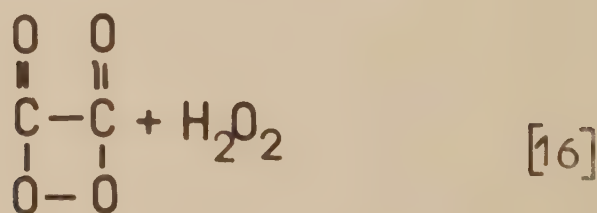
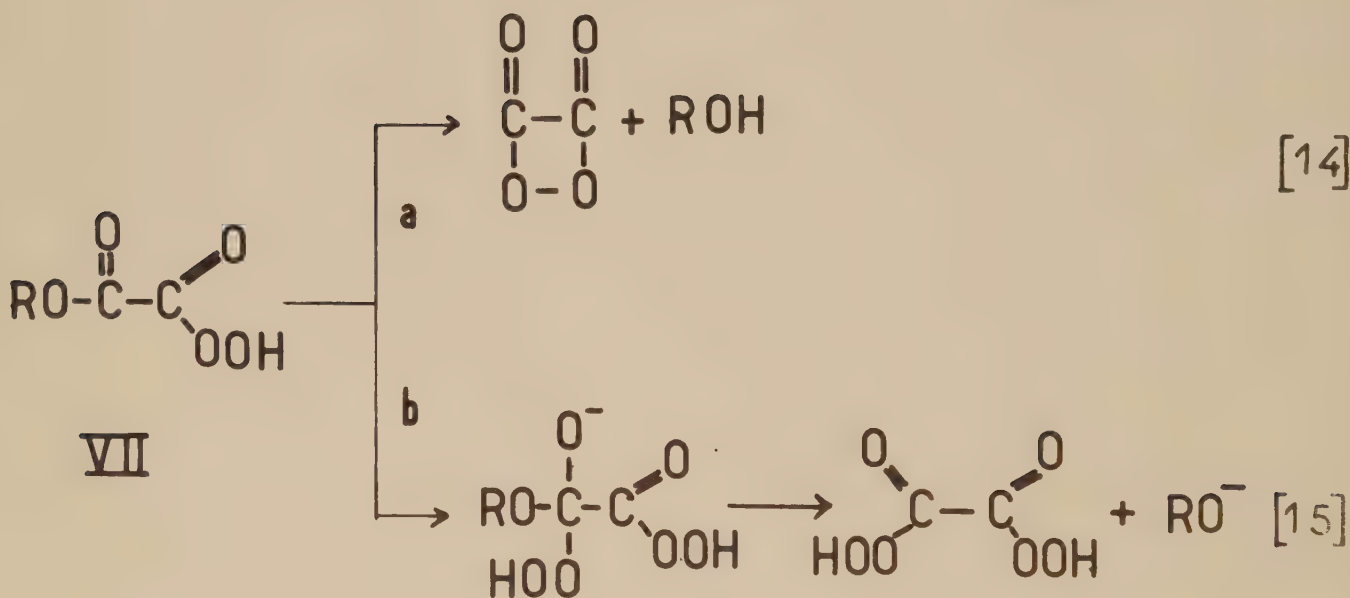
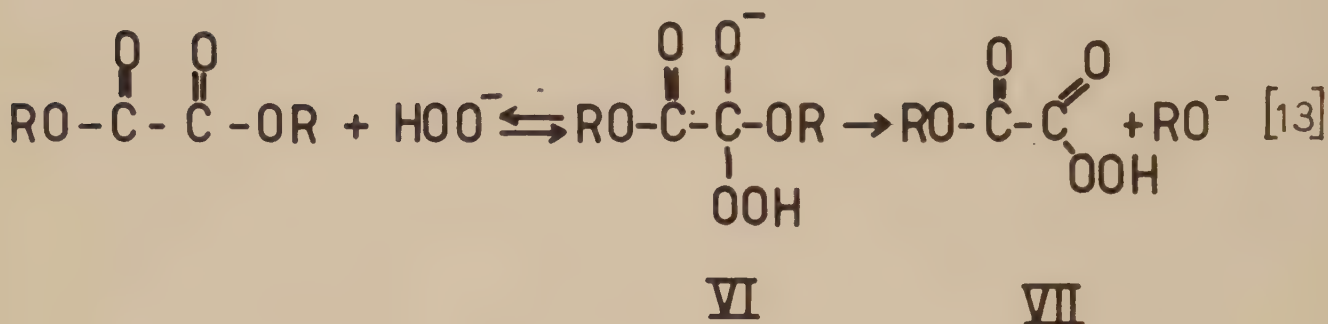
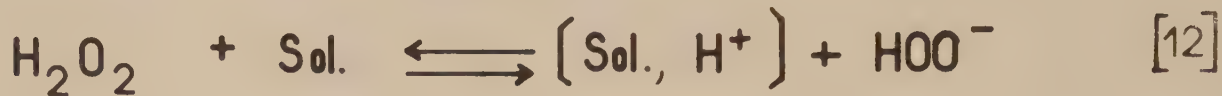
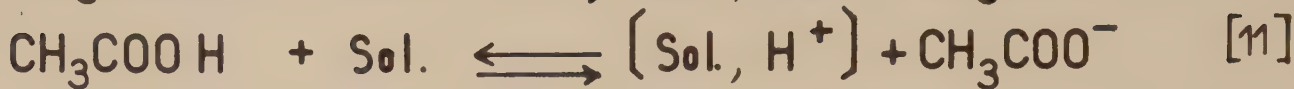
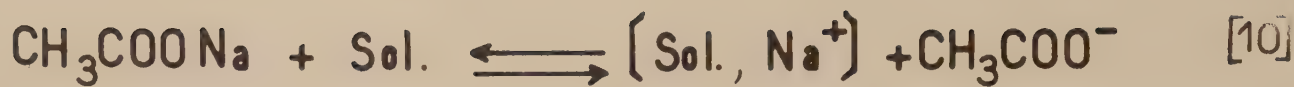
Dans le mécanisme que nous proposons, l'émission de lumière et la formation de phénol ne sont pas simultanées (deuxième hypothèse formulée au paragraphe IV-2). Ceci implique que les réactions, intervenant après l'équation [13], et conduisant à l'émission lumineuse, soient très rapides. Les peracides VII

et VIII ont donc une durée de vie très courte et c'est pour cette raison que nous n'avons pas pu les doser (paragraphe IV-4). Ces réactions très rapides expliquent également la proportionnalité existant entre la quantité de lumière émise et la consommation du peroxyde d'hydrogène (paragraphe IV-3-2).

Nous n'observons le "fractionnement" de l'émission lumineuse qu'aux faibles concentrations d'acétate de sodium. Il semble logique d'admettre que l'arrêt de l'émission de lumière est provoqué par l'absence d'ions perhydroxyles; cette absence serait provoquée par le déplacement total vers la gauche [10], l'acétate de sodium se trouvant momentanément sous une "forme non réactive". Bien que n'ayant pas été identifiée, celle-ci pourrait être la forme basique d'un des composés intermédiaires. Par décomposition spontanée, cet intermédiaire libérerait l'acétate de sodium, et provoquerait ainsi la réémission de la lumière. Cette hypothèse confirme, *a posteriori*, le mécanisme que nous décrivons précédemment.

Après formation du dioxétane dione-1,2 (IV), le schéma réactionnel, conduisant à l'émission lumineuse, ne peut pas être déduit des expériences du présent chapitre. Il faut noter, cependant, que le fluorescent semble agir comme catalyseur de décomposition des peracides (paragraphe IV-4). Cette observation est toutefois insuffisante pour aller plus avant dans l'étude d'un mécanisme qui semble particulièrement complexe.





- ANNEXE I -

DOSAGE DU PEROXYDE D'HYDROGENE DANS LE PHTALATE DE DIMETHYLE

1.- Principe

BANERJEE et BUDKE (45) ont décrit une technique de dosage des traces d'oxygène peroxydique dans les solvants organiques. Le principe en est simple : l'iode libéré d'une solution d'iodure de potassium par la solution peroxydée est mesuré spectrophotométriquement sous sa forme complexée KI_3 . Ce dosage utilise un solvant composé d'acide acétique et de chloroforme dans le rapport [2:1] en volume.

Les auteurs ont montré que le remplacement d'une partie du solvant acide acétique-chloroforme par le solvant à doser (benzène, chloroforme, propanol-2 etc...) n'entraînait pas d'erreur importante dans les résultats du dosage. Il n'en est pas de même du phtalate de diméthyle qui perturbe de façon non négligeable les mesures optiques. Toutefois, nous avons pu vérifier que, pour une quantité donnée de phtalate de diméthyle, la loi de LAMBERT-BEER était vérifiée. De ce fait, connaissant la quantité de phtalate de diméthyle mise en jeu, nous pourrions utiliser cette technique de dosage.

2.- Mode opératoire

Pour obtenir de bons résultats nous avons modifié le mode opératoire de BANERJEE et BUDKE de la façon suivante :

Prélever une partie aliquote de la solution à doser, qui ne doit pas contenir plus de 400 μg d'oxygène actif (O_A), et compléter à 25 cm^3 avec le solvant acide acétique-chloroforme.

Purger le haut du flacon à l'azote durant 30 secondes puis faire barboter ce gaz durant 90 secondes dans la solution.

Ajouter 1,5 cm^3 d'une solution fraîchement préparée d'iodure de potassium (8 g de ce sel + 10 cm^3 d'eau distillée).

Purger encore la solution durant 1 minute et le haut du flacon 30 secondes.

Agiter et laisser à l'obscurité 1 heure.

Mesurer l'absorbance de la solution (en évitant, le plus possible, les contacts de l'air) avec l'eau comme référence. La mesure est effectuée soit

à 470 soit à 460 nm dans une cuve de 1 cm de trajet optique, à l'aide du spectrophotomètre BECKMAN ACTA V.

3.- Courbes étalons

En utilisant le mode opératoire défini ci-dessus, nous avons construit les courbes étalons pour différentes concentrations en phtalate de diméthyle ; pour ce faire, nous avons employé une solution d'iode dans le solvant acide acétique-chloroforme [2:1].

A titre d'exemple, nous avons regroupé dans le tableau A-1 les résultats obtenus avec 5 cm³ de phtalate de diméthyle. La solution d'iode utilisée contient 204,9 mg d'iode/150 cm³ soit l'équivalent de 86,1 µg O_A/cm³.

TABLEAU A-1

Absorbance à µg O _A	470 nm	460 nm
0	0,002	0,004
87,8	0,183	0,268
172,2	0,354	0,520
258,3	0,528	0,776
344,4	0,707	1,035
430,5	0,880	1,286
516,6	1,053	1,540

Notons que les mesures d'absorbance faites à 460 nm sont beaucoup plus élevées que celles qui sont faites à 470 nm. Cette première longueur d'onde pourra donc être choisie pour améliorer la précision du dosage surtout aux faibles concentrations en oxygène actif.

4.- Calculs

Après avoir tracé les courbes étalons pour 0, 2,5, 5, 10, 15 et 20 cm³ de phtalate de diméthyle, nous déterminons par la méthode des moindres carrés la pente p des droites : µg O_A = p x (Absorbance) pour chaque concentration de phtalate de diméthyle. Les valeurs de p sont regroupées dans le

tableau A-2 et reportées sur la figure 16. Les courbes ainsi obtenues permettent de définir une valeur de p pour un dosage particulier utilisant un volume connu de phtalate de diméthyle compris entre 0 et 20 cm^3 .

TABLEAU A-2

Valeur de p à Volume phtalate(cm^3)	470 nm	460 nm
0	528	359
2,5	507	349
5	491	336
10	465	318
15	447	306
20	441	300

5.- Application

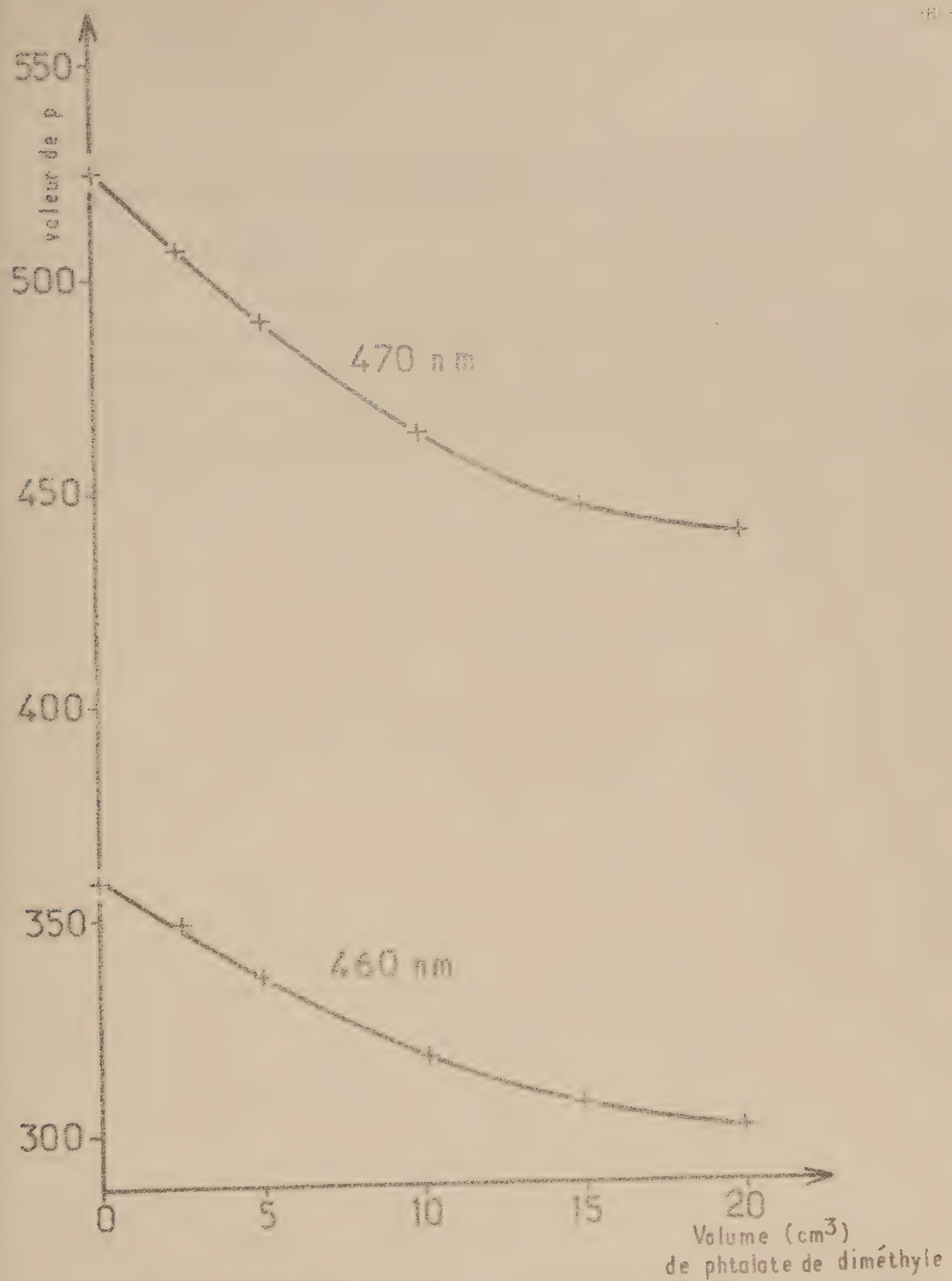
Nous avons appliqué cette technique au dosage d'une solution de peroxyde d'hydrogène dans le phtalate de diméthyle titrant $3 \cdot 10^{-2}$ mole par litre en peroxyde (c'est-à-dire $480 \mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$). Les résultats, regroupés dans le tableau A-3 ont été obtenus à partir d'une prise d'essai de 1 cm^3 .

TABLEAU A-3

Essai	mesure à 470 nm		mesure à 460 nm	
	Absorbance	$\mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$	Absorbance	$\mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$
blanc	0,006		0,011	
1	0,937	486	1,366	485
2	0,926	480	1,355	481

Dans ces conditions, le graphique 16 indique un facteur p égal à 519 (470 nm) et 355 (460 nm). La moyenne arithmétique des résultats est de $483 \mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$ soit une erreur relative inférieure à 1 %.

Une autre solution dix fois plus diluée que la précédente, soit $48,0 \mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$, est également dosée. Les résultats sont tout aussi satisfai-



—Fig.16— Dosage du peroxyde d'hydrogène
Variation du facteur multiplicatif p —

sants puisque l'on trouve une moyenne de $48,0 \mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$ à 470 nm et $48,1 \mu\text{g O}_A/\text{cm}^3$ à 460 nm. Ce dosage a été effectué à partir d'une prise d'essai de 5 cm^3 .

6.- Conclusion

La technique de BANERJEE et BUDKE ainsi modifiée s'est révélée applicable au dosage du peroxyde d'hydrogène en solution dans le phtalate de diméthyle. Cette technique est précise : nous n'avons pas relevé d'erreur excédant 1 %. De même, lors de la détermination des courbes étalons, l'erreur relative n'a jamais été supérieure à 2 % et, dans la plus grande majorité des cas, était inférieure à 1 %.

- ANNEXE II -

DOSAGE D'UN MELANGE PERACIDE-PEROXYDE D'HYDROGENE DANS LE
PHTALATE DE DIMETHYLE1.- Principe

Le dosage décrit en Annexe I est applicable à la plupart des peroxydes organiques, les peroxydes de di-*tert*-butyle et de dicumyle étant les seuls à ne pas oxyder l'iodure de potassium dans les conditions du dosage (45). Cependant, si cette technique permet la détermination de l'oxygène actif total, elle ne différencie pas, dans un mélange peracide-eau oxygénée, les deux peroxydes présents. HORNER et JURGENS (41) ont montré qu'un peracide réagit très rapidement avec le sulfure de diphényle en donnant un sulfoxyde ou une sulfone inerte vis-à-vis de l'iodure de potassium. Nous utilisons cette propriété pour détruire l'oxygène actif du peracide ; le peroxyde d'hydrogène, qui n'est pas affecté par ce traitement, est dosé par la technique décrite en Annexe I.

2.- Mode opératoire

Cette technique nécessite deux dosages. Dans le premier, nous déterminons la quantité totale d'oxygène actif (peroxyde d'hydrogène + peracide) selon le mode opératoire décrit en Annexe I. Sur une deuxième prise d'échantillon, on dose uniquement la quantité de peroxyde d'hydrogène, après avoir détruit le peracide par le sulfure de diphényle. Cette opération est effectuée de la façon suivante :

Dans une partie aliquote de la solution à doser, qui ne doit pas contenir plus de 850 µg de peroxyde d'hydrogène, introduire 5 cm³ d'une solution de sulfure de diphényle suffisamment concentrée pour détruire le peracide présent (un gros excès de sulfure de diphényle ne gêne pas le dosage). Après un temps de contact de 30 à 60 minutes, compléter à 25 cm³ avec le solvant acide acétique-chloroforme dans le rapport [2:1] en volume.

Doser alors l'oxygène actif restant en utilisant le mode opératoire décrit en Annexe I.

3.- Calculs

Déterminer, pour chaque dosage, la quantité d'oxygène actif effectivement dosé ; utiliser pour ce calcul les facteurs multiplicatifs regroupés

dans le tableau A-2 de l'Annexe I.

Dans le premier dosage, on détermine la quantité totale d'oxygène actif. Dans le deuxième (**traitement** au sulfure de diphényle), seule la quantité d'oxygène actif provenant du peroxyde d'hydrogène est effectivement dosée. La différence entre ces deux quantités représente la fraction d'oxygène actif ayant réagi avec le sulfure de diphényle, donc le peracide.

4.- Application

Nous appliquons ce mode opératoire au dosage d'un mélange acide peracétique-peroxyde d'hydrogène. Ce mélange est facilement obtenu en laissant en contact plusieurs heures de l'acide acétique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique.

La composition du mélange, déterminée par volumétrie (46), est la suivante :

Peroxyde d'hydrogène	: 52,7 mg O_A/g
Acide peracétique	: 77,3 mg O_A/g

Le dosage, selon le mode opératoire décrit ci-dessus, du mélange peroxydé en solution dans le phtalate de diméthyle donne des résultats en accord avec la composition définie volumétriquement :

Composition	Dosé (mg O_A/g)	Composition du mélange initial (mg O_A/g)
Oxygène actif total	129,3	
Peroxyde d'hydrogène	52,5	52,7
Acide peracétique	76,8	77,3

5.- Conclusion

La destruction des peracides par le sulfure de diphényle constitue une méthode simple pour différencier ces composés des autres peroxydes organiques. Cette technique peut être également appliquée à un mélange peracide + peroxyde d'hydrogène, cas particulier qui n'a pas été étudié par HORNER et JURGENS (41). Le dosage colorimétrique de faibles quantités d'oxygène actif,

en solution dans le phtalate de diméthyle, n'est pas affecté par la présence du sulfure et, dans ces conditions, il est encore possible de définir les quantités respectives des deux peroxydes avec une erreur inférieure à 1 %. Notons, cependant, que la concentration du peracide est déterminée avec d'autant plus de précision que la différence entre les résultats des deux dosages est plus grande.

Ce mode opératoire a été plus particulièrement employé pour l'étude du mécanisme réactionnel et la détermination des peracides, composés intermédiaires de l'émission chimiluminescente.

DEUXIEME PARTIE

La lumière de nature chimiluminescente, grâce à ses avantages sur l'éclairage électrique, peut trouver des applications dans divers domaines. Ainsi, la Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a demandé de mettre au point des dispositifs utilisant le phénomène chimiluminescent et capables de remplacer les balises à piles servant actuellement à délimiter, de nuit, un itinéraire. Ces balises électriques sont, en effet, sujettes à de nombreuses critiques inhérentes d'une part à leur principe et d'autre part à leur conception technologique. Ainsi, il n'est pas rare qu'au moment de l'utilisation, les piles soient déchargées, les ampoules grillées ou bien que la balise ne puisse pas fonctionner par suite de contacts oxydés. De plus, ces appareils sont lourds et encombrants. Les utilisateurs souhaitent donc éviter ces inconvénients grâce aux dispositifs chimiluminescents, ceux-ci devant par ailleurs présenter des propriétés lumineuses voisines de celles des balises actuellement en service.

La définition des systèmes chimiluminescents présentant ces caractéristiques a été facilitée par les résultats obtenus dans la première partie de ce mémoire : nous connaissons déjà tous les facteurs qui influent sur l'émission lumineuse.

Avant le début des recherches, nous avons défini, avec les utilisateurs potentiels, toutes les normes auxquelles doivent répondre les systèmes chimiluminescents. Cette mise au point, que nous appelons "cahier des charges" constitue un document indispensable pour toute application envisagée de la chimiluminescence.

Ainsi, dans le cas précis du balisage d'un itinéraire, le cahier des charges prévoit :

- visibilité : 50 à 150 mètres
- durée d'émission : 12 à 15 heures
- trois couleurs de lumière : crème (ou jaune), vert et rouge
- balises utilisables entre -15°C et $+20^{\circ}\text{C}$
- stockage trois ans sans altération des propriétés lumineuses
- bonne fiabilité
- bas prix de revient

La mise au point des balises chimiluminescentes a été effectuée en collaboration avec l'Etablissement d'Expériences Techniques d'Angers, responsable de la conception du dispositif mettant en oeuvre les solutions chimiques, ces dernières étant définies dans cette deuxième partie.

Les résultats de nos travaux sont regroupés dans les chapitres qui suivent, chacun répondant à une norme du cahier des charges. Successivement, nous étudions :

- Visibilité et durée d'émission utile
- Effet de la température
- Couleurs de lumière
- Stabilité au stockage
- Définition finale de la balise

Le prix de revient ne fait pas l'objet d'un chapitre particulier, car tout au long de ce travail nous avons recherché les solutions les moins coûteuses, parmi les plus efficaces.

Avant d'entreprendre la description des recherches, donnons rapidement la liste des utilisations actuelles de la chimiluminescence. Celle-ci ne constitue pas encore, en France, une source de lumière très répandue. La société WONDER a lancé sur le marché français un "bâtonnet chimiluminescent" sous l'appellation GALAXY qui n'a pas obtenu un large succès commercial, le prix de vente élevé étant sans doute responsable de cet échec. Toutefois, le même "bâtonnet chimiluminescent", fabriqué par la COOLITE CORPORATION est employé avec succès par la marine américaine. Bien que la composition du mélange chimiluminescent soit tenue secrète, il est probable qu'un système voisin de celui qui a été mis au point par l'American Cyanamid Company (30) soit utilisé.

Ce bâtonnet (en nylon) contient l'une des solutions chimiques, une ampoule de verre plongée dans cette dernière renfermant l'autre solution (élément activant). Pour libérer la lumière, il suffit de plier le tube nylon jusqu'à ce que l'ampoule de verre se brise, puis d'agiter le tube pour homogénéiser les liquides. Le bâtonnet proposé ne permet qu'une émission de couleur jaune-vert.

Des demandes de brevets (47) concernant plus particulièrement la mise en oeuvre des solutions chimiluminescentes ont été déposées aux USA, mais n'ont pas trouvé d'application industrielle. Ces documents décrivent, entre

autres, des dispositifs dans lesquels les solutions chimiluminescentes sont contenues dans des ampoules de verre, elles-mêmes placées dans un sac plastique transparent. Le bris des ampoules permet le mélange des solutions et l'émission lumineuse.

C'est cette technique qui a été adoptée par l'Etablissement d'Expériences Techniques d'Angers pour la réalisation des balises chimiluminescentes. Trois ampoules de verre sont utilisées ; l'une contient la solution d'ester oxalique, la seconde l'oxydant et la dernière le fluorescent et le catalyseur.

- CHAPITRE CINQUIEME -

V.- VISIBILITE ET DUREE D'EMISSION UTILE

Nous avons recherché, en premier lieu, un système chimiluminescent dont les propriétés lumineuses répondent aux normes de visibilité et de durée d'émission fixées par le cahier des charges. Comme le montre les résultats de la première partie tous les constituants du mélange chimiluminescent peuvent intervenir pour modifier les caractéristiques de l'émission lumineuse. Cependant l'ester et le catalyseur, ayant une action prépondérante vis-à-vis de celle-ci, ont été les seuls à faire l'objet d'une étude. D'ailleurs il n'est pas nécessaire, ni souhaitable, d'utiliser une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure à la stoechiométrie ester-oxydant de [1:1]. A la fin du chapitre nous avons, toutefois, réservé un paragraphe à l'étude du solvant, ce dernier influant sensiblement sur les caractéristiques lumineuses.

Avant de commencer ces travaux, nous avons défini, dans nos conditions expérimentales habituelles, une intensité minimale, mesurée à l'aide du spectrofluorimètre, correspondant à la limite de visibilité d'une balise de 100 cm³ de mélange chimiluminescent. Cet étalonnage relatif est rendu nécessaire par l'impossibilité d'effectuer une mesure absolue. L'intensité minimale ainsi définie est voisine de 0,5 (avec le dichloro-9,10 anthracène comme fluorescent) ; cette intensité détermine à son tour la "durée d'émission utile" qui est égale au temps pendant lequel la balise est visible à 50 mètres.

V.-1 Ester et catalyseur

L'ester oxalique, considéré comme le "moteur" d'un système chimiluminescent, définit les caractéristiques de l'émission lumineuse. Cependant, la première partie de ce mémoire a montré l'impossibilité de dissocier l'étude des esters de celle du catalyseur. Dans ce chapitre, après avoir apporté quelques améliorations à la technique de synthèse des oxalates, nous étudierons la chimiluminescence de ces composés et nous sélectionnerons les esters qui nous paraissent les mieux adaptés à la réalisation des balises chimiluminescentes.

V.-1-1 Préparation des esters oxaliques

Nous recherchons les esters capables d'émettre très longtemps afin de répondre aux normes définies par le cahier des charges. Des tests

qualitatifs nous ont orientés vers les oxalates de bis(polychlorophényle).
Ceux-ci sont obtenus directement par action des phénols chlorés et de chlorure d'oxalyde, en présence de triéthylamine :

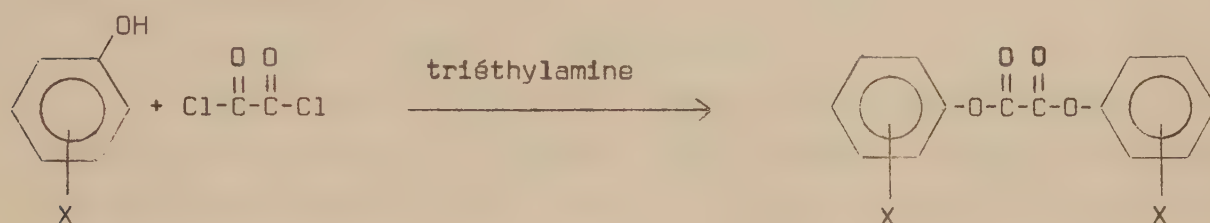


TABLEAU V-1

Oxalate	Rendement Produit brut (%)	Recristallisation		Point fusion (°C)	
		Solvant	Rdt(%)	trouvé	littérature (référence)
Cl-2 P	80	Toluène		130	
Cl-3 P	78 ^(a)	Ether pétrole-Benzène		122	
Cl-4 P	90	Toluène		189	190-1 ⁽³⁷⁾
di-Cl-2,3 P		Cyclohexane-Benzène	90	189	
di-Cl-2,4 P	90	Cyclohexane	90	144	144-5 ⁽³⁷⁾
di-Cl-2,5 P	96	Cyclohexane-Benzène	90	163	
di-Cl-2,6 P	90	Acétate d'éthyle- Acétone		132	
di-Cl-3,4 P	97	Cyclohexane	75	153	149-50 ⁽³⁷⁾
di-Cl-3,5 P	99	Cyclohexane	90	176	
tri-Cl-2,3,4 P	95	Cyclohexane		190	
tri-Cl-2,3,5 P	98	Cyclohexane		175	
tri-Cl-2,3,6 P	89	Cyclohexane	74	136-8	
tri-Cl-2,4,5 P	76	Cyclohexane	85	166-9	167,5-9 ⁽⁴⁸⁾
tri-Cl-2,4,6 P	99	Cyclohexane	93	196	196-8 ⁽³⁷⁾
tri-Cl-3,4,5 P	80	Cyclohexane		213	
tétra-Cl-2,3,4,5 P	82	Cyclohexane		220	
tétra-Cl-2,3,4,6 P		Cyclohexane		146-7	152-3 ⁽³⁷⁾
tétra-Cl-2,3,5,6 P	90	Cyclohexane		230	
penta-Cl P	31 ^(a)	Benzène		233	231,5-2,5 ⁽⁴⁸⁾

(a) rendement après recristallisation

La technique de fabrication, simple et efficace, décrite dans la littérature(19) a été utilisée sans modification. Toutefois, la fragilité relative de ces esters rend la recristallisation finale délicate, il est donc recommandé de prendre les précautions suivantes :

- utiliser un phénol de bonne pureté
- pour certains esters, peu solubles à froid dans le benzène, ne pas évaporer ce solvant en fin de réaction mais refroidir le mélange réactionnel qui laisse alors déposer un ester assez pur (les sous-produits réactionnels colorés étant, en général, solubles dans le benzène).

Dans le tableau V-1, nous avons regroupé les caractéristiques de fabrication des esters oxaliques dérivés des chlorophénols.

V.-1-2 Chimiluminescence

Après avoir synthétisé ces oxalates, nous avons mesuré leur efficacité chimiluminescente en utilisant divers catalyseurs acides. Malheureusement, ni l'acide acétique ni l'acide formique ne donnent des résultats satisfaisants. Aussi, avons-nous employé les acides de la série benzoïque qui offrent l'avantage d'une large gamme d'acidité (tableau V-2).

TABLEAU V-2

Acide	K_a (*)	pK_a (*)
chloro-2 nitro-5 benzoïque	$6,80.10^{-3}$	2,17
nitro-2 benzoïque	$6,10.10^{-3}$	2,22
chloro-2 benzoïque	$1,20.10^{-3}$	2,92
benzoïque	$6,25.10^{-5}$	4,20
méthyl-3 benzoïque	$5,35.10^{-5}$	4,27

(*) mesuré en solution aqueuse (49)

La mesure de l'efficacité chimiluminescente a été réalisée de façon identique pour tous les esters oxaliques, les conditions opératoires étant les suivantes :

Oxalate	:	10^{-3} mole par litre
H_2O_2 (à 98 % en poids)	:	10^{-3} mole par litre
Dichloro-9,10 anthracène	:	$0,5 \cdot 10^{-3}$ mole par litre
Acide	:	concentrations variables, de l'ordre de 10^{-2} mole par litre
NaOH	:	$5 \cdot 10^{-5}$ mole par litre
Solvant	:	phtalate de diméthyle distillé

V.-1-2-1 Oxalates dérivés des monochlorophénols

Les esters oxaliques dérivés des monochlorophénols n'ont qu'une très faible activité chimiluminescente et n'offrent donc aucun intérêt pratique. On trouvera dans le tableau V-3 leurs intensités maximales, les acides benzoïques les plus faibles étant employés comme catalyseur.

TABLEAU V-3

Oxalate \ Acide	benzoïque ^(a)	méthyl-3 benzoïque ^(a)
C1-2 P	0,20	0,215
C1-3 P	0,27	0,29
C1-4 P	0,10	0,11

(a) concentration : $1,66 \cdot 10^{-2}$ mole par litre

V.-1-2-2 Oxalates dérivés des dichlorophénols

Ces composés sont beaucoup plus chimiluminescents que les précédents comme le montre le tableau V-4.

TABLEAU V-4

Acide	chloro-2 benzoïque		benzoïque		méthyl-3 benzoïque	
concentration (a)	0,88	1,66	1,66	3,33	1,66	3,33
Oxalate						
di-Cl-2,3 P	1,25	0,90	2,10	1,52	2,50	1,85
di-Cl-2,4 P	1,00	0,72	1,75	1,30	1,92	1,48
di-Cl-2,5 P	2,15	1,60	4,50	3,25	5,30	3,80
di-Cl-2,6 P			0,30		0,35	
di-Cl-3,4 P	0,80	0,60	1,45	1,13	1,56	1,23
di-Cl-3,5 P	1,90	1,40	3,30		3,80	2,60

(a) en mole par litre ($\times 10^2$)

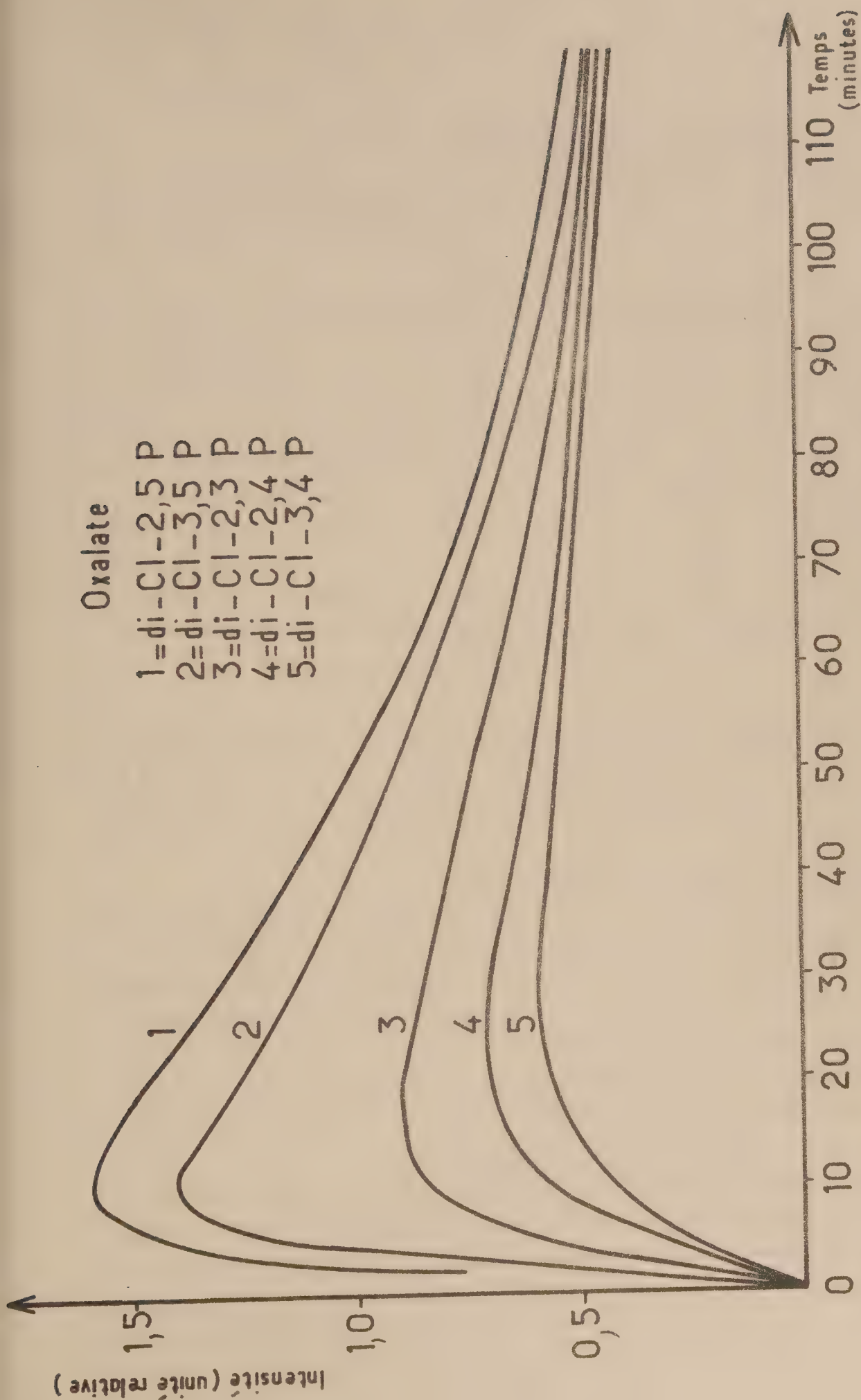
Les intensités maximales, des couples acide-ester oxalique, regroupées dans ce tableau permettent de formuler les remarques suivantes :

- Les acides faibles favorisent des émissions d'intensités très élevées. De plus, la diminution de la concentration d'un acide donné entraîne l'obtention d'intensités maximales plus élevées ; ce résultat est en accord avec les conclusions précédentes (paragraphe III-2-1).

- Il est possible de classer les positions privilégiées (vis-à-vis de l'intensité maximale) du substituant sur le cycle benzénique dans l'ordre suivant : 5 > 2 > 3 > 4 > 6. L'oxalate de bis(dichloro-2,6 phényle), d'intensité maximale voisine de celle des oxalates dérivés des monochlorophénols, n'offre aucun intérêt pratique. Son inertie peut s'expliquer par l'encombrement stérique provoqué par les deux atomes de chlore.

- Vis-à-vis d'un catalyseur acide donné, les esters oxaliques peuvent être classés, suivant leurs propriétés chimiluminescentes, dans un ordre donné. Ce classement demeure inchangé quelle que soit la nature de l'acide.

La figure 17 illustre la décroissance de l'intensité chimiluminescente des oxalates étudiés.



_ Fig.17 _ Chimiluminescence des oxalates de bis(dichlorophényle) _

V.-1-2-3 Oxalates dérivés des trichlorophénols

Les intensités maximales de chimiluminescence de ces esters sont regroupées dans le tableau V-5.

TABLEAU V-5

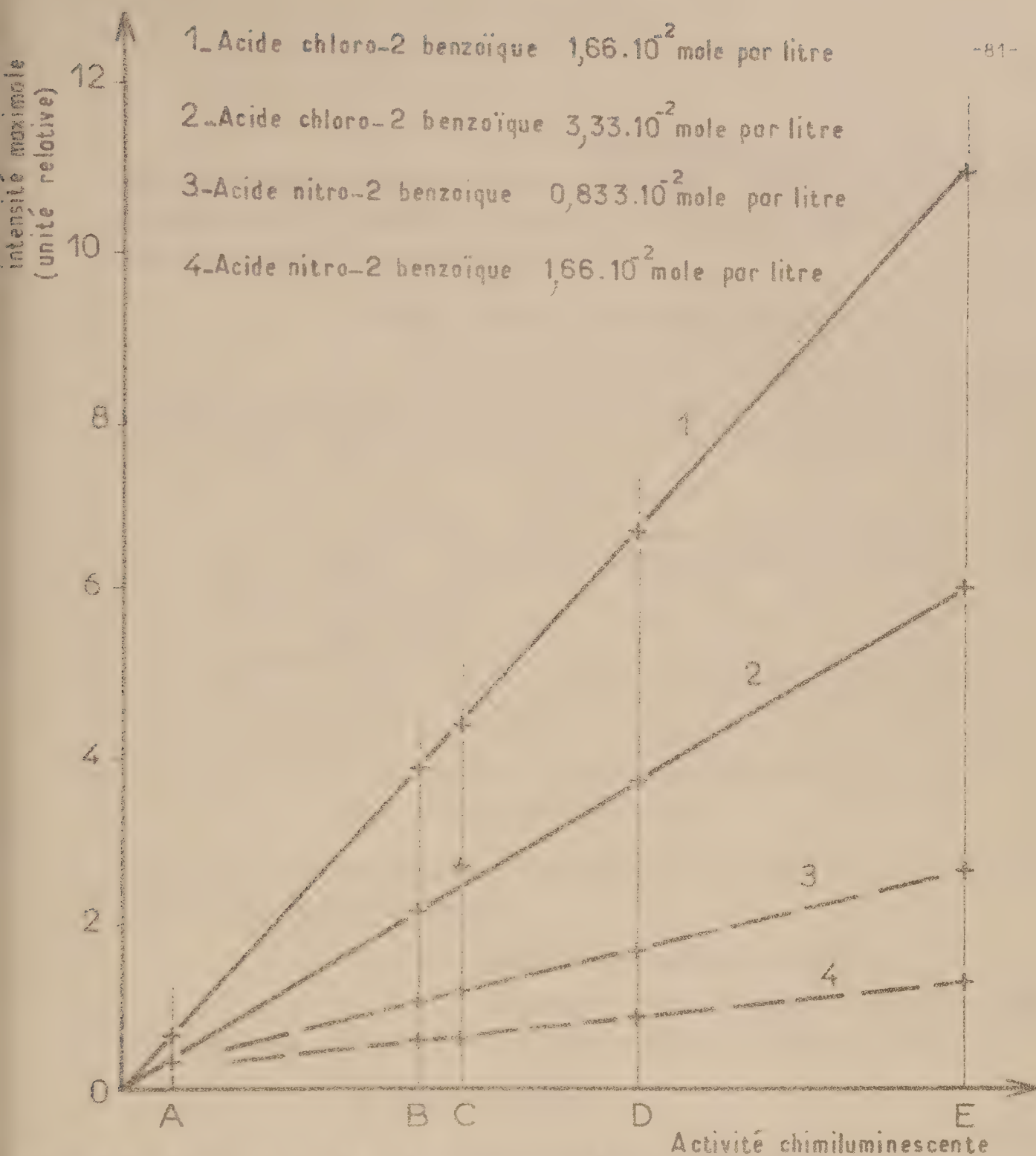
Acide Oxalate	nitro-2 benzoïque		chloro-2 benzoïque		benzoïque	
	1,66	0,833	3,33	1,66	3,33	1,66
concentration (a)						
tri-Cl-2,3,4 P	0,565	1,05	2,12	3,84	6,37	
tri-Cl-2,3,5 P	1,31	2,50	6,00	11,13	17,10	23,90
tri-Cl-2,4,5 P	0,85	1,63	3,72	6,66	10,95	
tri-Cl-2,4,6 P			0,36	0,69	1,20	1,94
tri-Cl-3,4,5 P	0,62	1,15	2,73	4,35	7,67	

(a) en mole par litre ($\times 10^2$)

L'oxalate de bis(trichloro-2,3,6 phényle) n'a pas été étudié dans cette série : il émet une lumière chimiluminescente sans amorçage par un catalyseur. *A posteriori*, il est logique d'expliquer ce phénomène par la présence d'impuretés dans l'oxalate, impuretés permettant une émission lumineuse instantanée.

Pour interpréter les résultats du tableau V-5, nous avons supposé qu'il existait une relation de proportionnalité entre l'intensité maximale, d'une part, et une quantité que nous appelons "activité chimiluminescente" caractéristique de l'ester considéré, d'autre part. La validité de cette hypothèse est confirmée par l'examen du graphique de la figure 18 qui montre, en effet, que "l'activité chimiluminescente" de chaque ester (représentée par l'abscisse OD pour l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle)) est indépendante de la nature et de la concentration de l'acide du catalyseur.

L'oxalate de bis(trichloro-2,4,6 phényle) est l'oxalate le moins actif de cette série : l'empêchement stérique des atomes de chlore en position 2-6 pouvant encore expliquer cette inertie. Il est possible de classer les positions privilégiées (vis-à-vis de l'intensité maximale) du substituant sur le cycle benzénique dans un ordre identique à celui du paragraphe précédent : $5 > 2 > 3 > 4 > 6$.



-Fig.18 - "Activité chimiluminescente" et intensité maximale des oxalates de bis(trichlorophényle) -

Oxalate A= tri-Cl-2,4,6 P

B= tri-Cl-2,3,4 P

C= tri-Cl-3,4,5 P

D= tri-Cl-2,4,5 P

E= tri-Cl-2,3,5 P

Sur la figure 19, nous avons représenté la décroissance de l'intensité chimiluminescente en fonction du temps pour trois oxalates de cette série ; le catalyseur acide est l'acide chloro-2 benzoïque à la concentration $3,33 \cdot 10^{-2}$ mole par litre.

V.-1-2-4 Oxalates dérivés des tétrachlorophénols

L'oxalate de bis(tétrachloro-2,3,4,6 phényle) très instable n'a pas été étudié. Les intensités maximales de chimiluminescence des deux autres oxalates de cette série sont regroupées dans le tableau V-6.

TABLEAU V-6

Oxalate \ Acide	nitro-2 benzoïque		chloro-2 benzoïque	
	concentration (a)			
	1,66	0,833	3,33	1,66
tétra-Cl-2,3,4,5 P	3,62	7,12	16,35	28,50
tétra-Cl-2,3,5,6 P	0,65	1,30	2,77	5,85

(a) en mole par litre ($\times 10^2$)

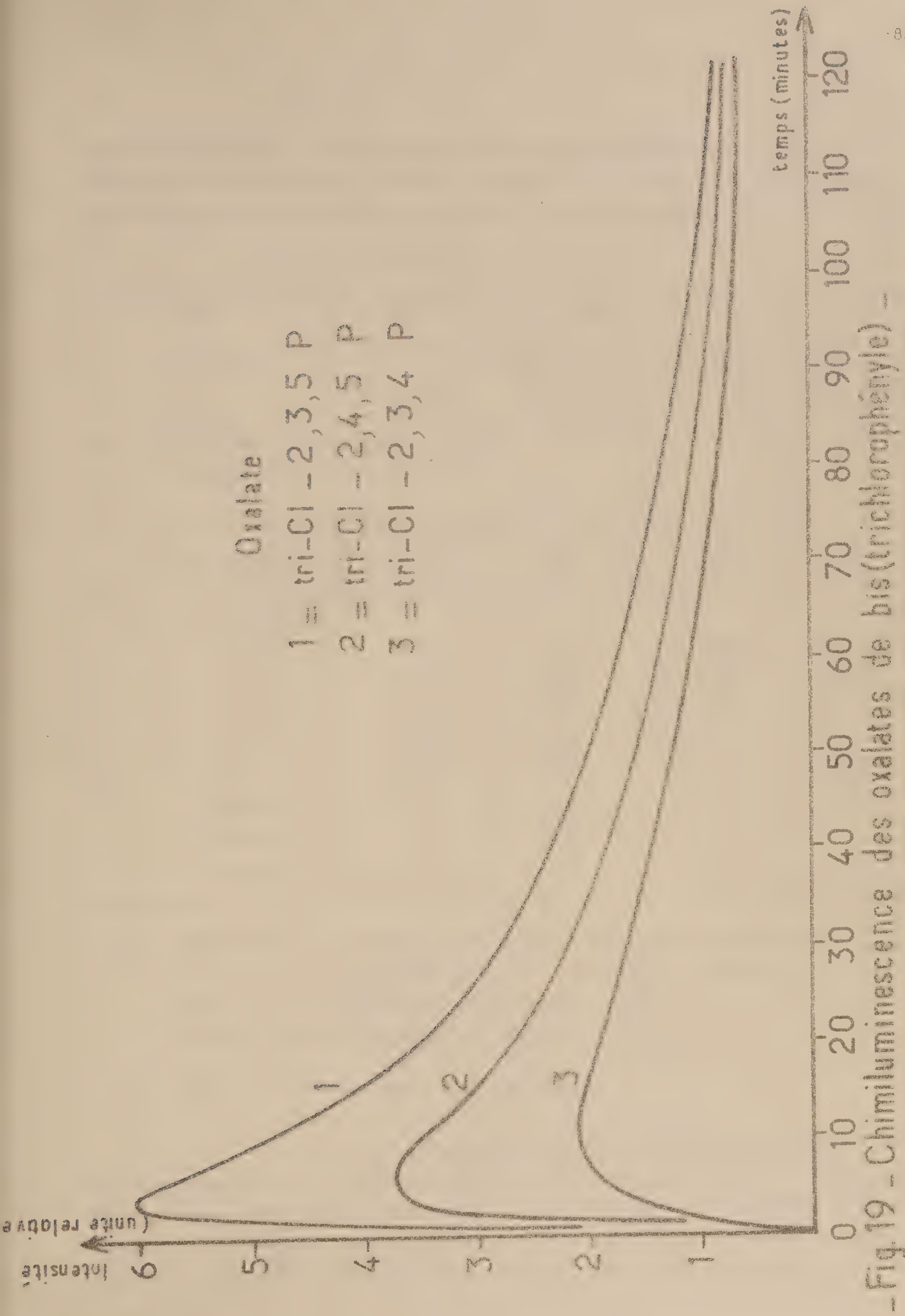
L'oxalate de bis(tétrachloro-2,3,4,5 phényle) est le plus efficace de tous les oxalates décrits dans ce mémoire.

V.-1-2-5 Oxalate de bis(pentachloro phényle)

Ce composé, qui libère sa chimiluminescence sans intervention de catalyseur, n'a pas été étudié dans le présent travail.

V.-1-2-6 Discussion

Cette étude entreprise dans le double but, d'une part, de définir un catalyseur acide pour chaque ester et, d'autre part, de mesurer l'efficacité chimiluminescente des oxalates n'a pas donné les résultats immédiats que l'on espérait. Notamment, et bien que l'emploi des acides benzoïques ne soit pas mis en cause, il est impossible d'associer à chaque ester oxalique un catalyseur acide déterminé (comme c'était le cas pour l'oxalate de bis(nitro-2 phényle)). Cependant, nous définissons une caractéristique ("activité chimiluminescente") de chaque oxalate qui représente la réactivité de l'oxydant



vis-à-vis de l'ester considéré. Cette "activité chimiluminescente" est, par ailleurs, indépendante de la durée d'émission utile (norme fixée par le cahier des charges) comme le montre les résultats figurant au tableau V-7.

TABLEAU V-7 (a)

Oxalate	di-C1-2,5 P	tri-C1-2,4,5 P	tétra-C1-2,3,4,5 P	
Acide (b)	benzoïque	chloro-2 benzoïque	nitro-2 benzoïque	chloro-2 benzoïque
NaOH (b)	$3,33 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$ 10^{-5}
mesures système n°	1	2	3	4
Intensité maximale	3,53	3,72	3,62	6,00
Intensité au temps :				
30 min	2,34	2,23	2,36	2,68
60 min	1,40	1,40	1,48	1,85
90 min	0,98	1,04	0,99	1,41
120 min	0,75	0,78	0,70	1,04
180 min	0,52	0,52	0,39	0,60
240 min	0,39	0,37	0,26	0,38
320 min	0,28	0,23	0,16	
380 min	0,22	0,18	0,12	

(a) concentrations (exprimées en mole par litre) des constituants du mélange réactionnel : oxalate : 10^{-3} ; peroxyde d'hydrogène (98 % en poids) : 10^{-3} ; dichloro-9,10 anthracène : $0,5 \cdot 10^{-3}$.
Solvant : phtalate de diméthyle distillé.

(b) concentration exprimée en mole par litre.

Les systèmes chimiluminescents n° 1, 2 et 3, réalisés à partir d'esters oxaliques différents, libèrent des intensités maximales très voisines. Cependant, l'oxalate le plus actif (système n° 3) présente la durée d'émission utile la plus courte alors que l'oxalate de bis(dichloro-2,5 phényle) (système n° 1), le moins actif, permet l'émission lumineuse la plus

longue. Des conditions opératoires mal adaptées peuvent expliquer ce résultat surprenant. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée par les résultats du système n° 4 (celui-ci se différencie du système n° 3 uniquement par la nature et la concentration du catalyseur) qui sont supérieurs à ceux du système n° 3, tant en intensité maximale qu'en durée d'émission utile.

Après cette étude, il est difficile de définir le meilleur couple ester-catalyseur, de plus, notre choix définitif sera conditionné par le prix de revient, d'une part, et par l'influence des concentrations élevées d'ester, d'autre part.

V.-1-3 Prix de revient

Nous avons calculé le prix de revient des oxalates dérivés des chlorophénols (tableau V-8) en ne tenant compte que du prix (de laboratoire) des matières premières. Toutefois, dans ce calcul, nous faisons intervenir les rendements de fabrication et de recristallisation.

TABLEAU V-8

Oxalate	Prix de revient d'une mole d'ester (en francs)
di-Cl-2,3 P	270
di-Cl-2,4 P	57
di-Cl-2,5 P	176
di-Cl-3,4 P	530
di-Cl-3,5 P	135
tri-Cl-2,3,4 P	1000
tri-Cl-2,3,5 P	760
tri-Cl-2,4,5 P	81
tri-Cl-2,4,6 P	52,5
tri-Cl-3,4,5 P	1200
tétra-Cl-2,3,4,5 P	1300
tétra-Cl-2,3,5,6 P	1300

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux esters de prix de revient inférieur à 200 francs par mole. Ce sont les oxalates dérivés des phénols suivants : dichloro-2,4 phénol, dichloro-2,5 phénol, trichloro-2,4,6 phénol et trichloro-2,4,5 phénol ; l'oxalate de bis(dichloro-3,5 phényle) étant éliminé parce que chimiluminescent à concentration supérieure à 10^{-3} mole par litre sans intervention du catalyseur basique.

V.-1-4 Influence de la concentration

Nous avons mesuré la solubilité, à 25°C, des quatre oxalates retenus précédemment. En effet, à caractéristiques chimiluminescentes égales, l'ester le plus soluble permettra de réaliser les balises les plus efficaces. Les résultats de cette détermination sont regroupés dans le tableau V-9.

TABLEAU V-9

Oxalate	Solubilité dans 10 cm ³ de phtalate de diméthyle	concentration maximale (mole par litre)
di-Cl-2,4 P	300 mg	$7,5 \cdot 10^{-2}$
di-Cl-2,5 P	100 mg	$2,5 \cdot 10^{-2}$
tri-Cl-2,4,5 P	75 mg	$1,6 \cdot 10^{-2}$
tri-Cl-2,4,6 P	60 mg	$1,3 \cdot 10^{-2}$

Remarquons que ces oxalates présentent une très faible solubilité dans le phtalate de diméthyle ; celle-ci pourrait être améliorée par :

- l'emploi d'un autre solvant
- l'introduction dans la molécule d'ester d'un, ou de plusieurs, groupements alcoxycarbonyles.

Ces éventualités ont déjà été envisagées par les chercheurs de l'American Cyanamid Company qui, par exemple, utilisent le phtalate de dibutyle. Une extension de nos recherches pourrait donc être orientée vers une telle étude. Cependant, nous avons montré que des systèmes chimiluminescents, utilisant une quantité d'ester supérieure à la saturation du solvant, émettent durant une période très longue. La réalisation de ces systèmes hétérogènes constitue donc une voie simple pour l'obtention d'une durée d'émission élevée et facilement contrôlable

par la quantité excédentaire d'ester mise en jeu ; néanmoins, des recherches complémentaires devront être effectuées avant l'emploi de tels systèmes.

Nous avons, toutefois, complété la présente étude en mesurant l'influence de la concentration en ester sur les caractéristiques chimiluminescentes du système. Les résultats obtenus avec les oxalates les plus solubles indiquent clairement qu'une augmentation de concentration de l'ester améliore, à la fois, l'intensité et la durée d'émission utile (figures 20 et 21). Ainsi, pour l'oxalate de bis(dichloro-2,5 phényle), la limite de visibilité (intensité 0,5 dans les conditions de l'expérience) passe de 2 h 30 min., pour une concentration en ester de 10^{-3} mole par litre à 4 h 30 min. pour une concentration deux fois plus grande (2.10^{-3} mole par litre).

On peut donc améliorer les caractéristiques d'un système chimiluminescent en augmentant la concentration en ester ; ce résultat confirme l'intérêt d'utiliser des solutions très concentrées en oxalate pour la réalisation des balises.

V.-1-5 Discussion

Parmi les oxalates de bis(polychloro phényle), nous avons, en premier lieu, retenu quatre composés de bas prix de revient. A présent, éliminons les esters les moins efficaces en chimiluminescence, c'est-à-dire les oxalates dérivés du trichloro-2,4,6 phénol et du dichloro-2,4 phénol. Les composés restants, oxalate de bis(dichloro-2,5 phényle) et oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle), présentant une solubilité et des propriétés chimiluminescentes voisines, nous ne fixerons définitivement notre choix qu'après l'étude de l'influence de la température sur les caractéristiques lumineuses (chapitre suivant).

V.-2 Recherche d'un solvant

Le solvant utilisé peut influencer fortement les caractéristiques d'un système chimiluminescent et, par la même occasion, la visibilité et la durée d'émission utile d'une balise. Le phtalate de diméthyle nous a donné jusqu'à présent de bons résultats, toutefois sa température de congélation (voisin de 0°C) n'autorise pas son emploi dans les balises (qui doivent fonctionner à -15°C). Le phtalate de diéthyle, comme nous l'avons déjà signalé dans la première partie, peut remplacer efficacement son homologue méthylé ; sa température de congélation, voisine de -40°C , n'étant pas un obstacle à son utilisation.

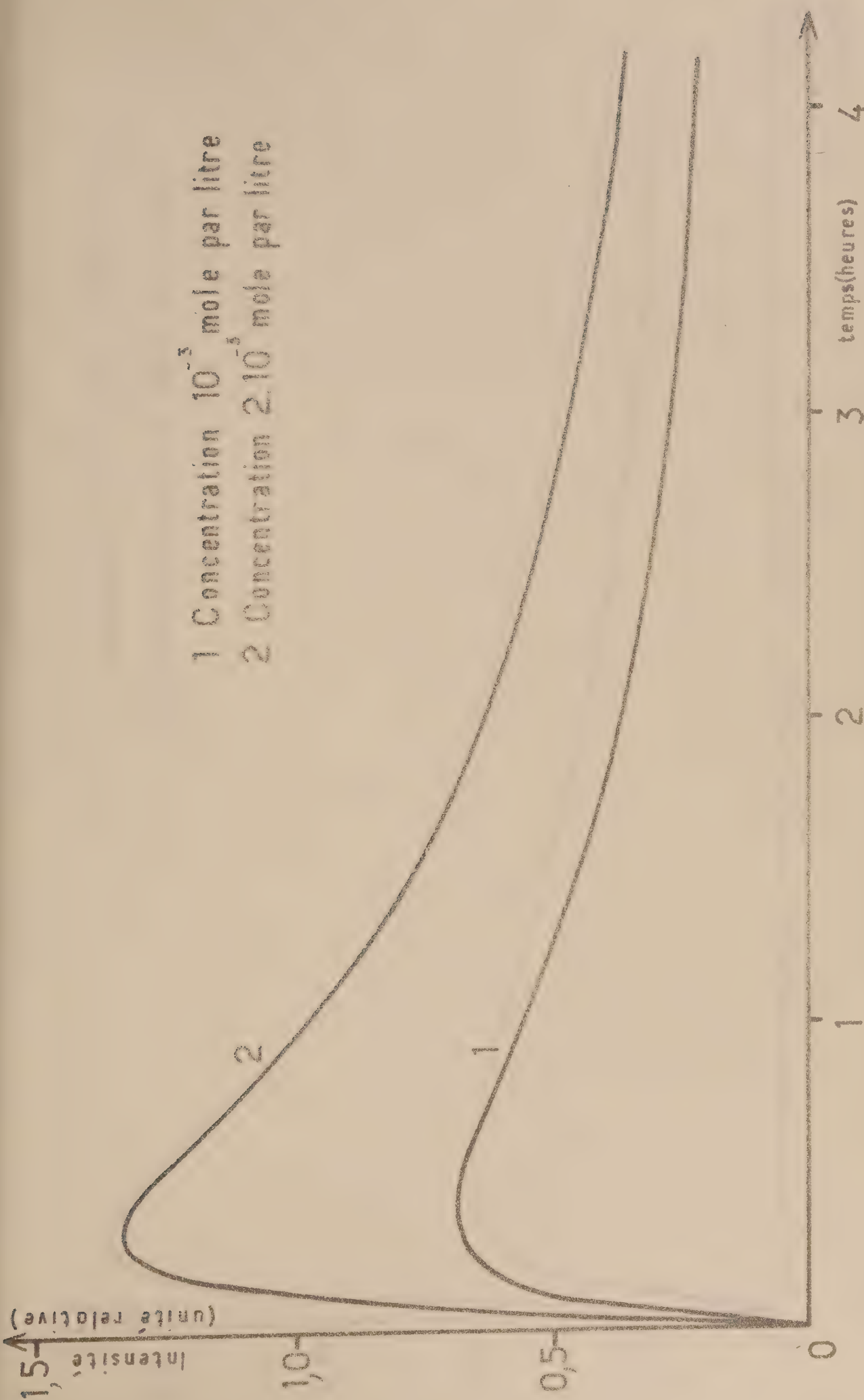


Fig. 20 - Chimiluminescence de l'oxalate de bis(dichloro-2,4-phényle) -

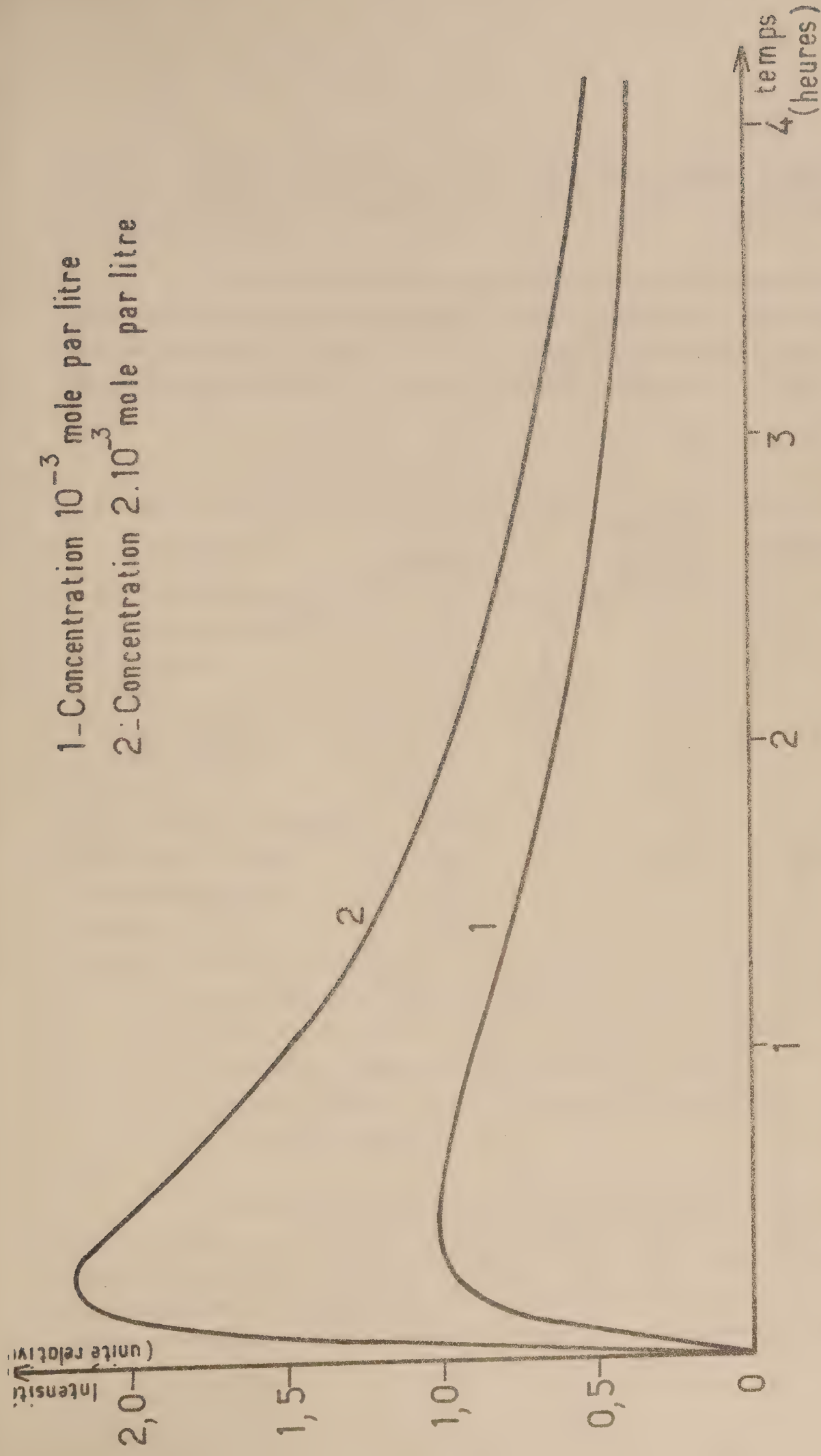


Fig.21 - Chimiluminescence de l'oxalate de bis (dichloro-2,5 phényle)

Nous avons, néanmoins, recherché d'autres solvants compatibles avec les systèmes chimiluminescents. Pour cela, deux séries d'expériences ont été effectuées.

Dans un premier temps, à l'aide de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle), nous avons testé les solvants courants de laboratoire. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-10, dans lequel nous donnons, outre l'intensité maximale, une indication de la durée d'émission (temps pour une intensité égale à 1,0).

TABLEAU V-10

Solvant (a)	Intensité maximale	Temps pour I = 1,0 (minutes)	Remarque
Phtalate de diméthyle	21,50	38,5	(b)
Chloroforme	28,75	13,5	
Toluène	5,60	13,5	
Dichlorométhane	17,10	5,0	
Tétrahydrofuranne	11,90	12,0	
Dioxanne	19,25	28,5	(b)
Tétrachlorure de carbone	6,00	8,5	
Dichloro-1,2 éthane	19,90	10,5	
o-dichlorobenzène	16,00		(b)
Acétone	6,25	6,5	

(a) le mélange réactionnel est composé pour 1/3 (en volume) de solvant à tester et pour 2/3 de phatlate de diméthyle.

(b) décroissance irrégulière de l'intensité : après une diminution rapide, celle-ci se stabilise momentanément à une valeur peu élevée.

Les résultats de ce tableau doivent être interprétés avec beaucoup de prudence (voir remarque (a)). L'o-dichlorobenzène et le dioxanne conduisent aux meilleurs résultats. Le dernier cité ne peut pas être utilisé pour une application de balisage en raison de sa tension de vapeur et de sa température de congélation trop élevées. Par contre, l'o-dichlorobenzène possède

des propriétés physiques mieux adaptées qui nous ont incité à effectuer une étude plus approfondie ; les résultats de chimiluminescence sont malheureusement toujours inférieurs à ceux obtenus avec le phtalate de diméthyle.

Dans une deuxième série d'expériences, effectuée avec différents oxalates dérivés des polychlorophénols, nous avons montré que :

- quel que soit le solvant employé, le catalyseur acide possède les mêmes propriétés de régulateur d'intensité lumineuse

- parmi tous les solvants étudiés (esters, cétones, hydrocarbures etc ...), le phtalate de diméthyle (ou de diéthyle) est le solvant le plus efficace pour les systèmes chimiluminescents.

- CHAPITRE SIXIEME -

VI.- EFFET DE LA TEMPERATURE

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons mis en évidence l'influence de la température sur l'émission chimiluminescente. Les balises devant fonctionner entre -15°C et $+20^{\circ}\text{C}$, nous avons entrepris, pour satisfaire cette norme du cahier des charges, une étude dont les résultats sont regroupés dans le présent chapitre.

A partir des conclusions précédentes (paragraphe II-3-2), il paraît impossible de définir une seule composition du mélange chimiluminescent capable d'émettre dans l'intervalle de température fixé ; c'est pourquoi, il a été décidé, avec les futurs utilisateurs, de réaliser deux systèmes chimiluminescents, l'un entre 0°C et $+20^{\circ}\text{C}$, l'autre entre -15°C et 0°C . En fait, pour des raisons techniques, seule la première composition a été étudiée au laboratoire, la seconde faisant l'objet d'une extrapolation.

VI.-1 Balise fonctionnant entre 0°C et $+20^{\circ}\text{C}$

En premier lieu, nous avons essayé de compenser l'influence de la température sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle). Ainsi, il est possible d'employer une grande concentration de catalyseur acide pour diminuer l'intensité élevée produite par une augmentation de température. Par contre, une diminution de celle-ci (réaction à $+10^{\circ}\text{C}$) entraîne une émission lumineuse de faible intensité que l'intervention du seul catalyseur ne peut pas augmenter. Il semble donc que la réduction sensible de l'émission lumineuse soit due à la vitesse pratiquement nulle de l'une des étapes de la suite réactionnelle.

Une étude similaire effectuée avec l'oxalate de bis(dichloro-2,4 phényle) conduit aux mêmes résultats. En effet, à $+10^{\circ}\text{C}$, une émission peu intense (intensité maximale = 0,25) est obtenue en employant l'acide méthyl-3 benzoïque comme catalyseur, mais une élévation de température peut être compensée par l'emploi soit d'une grande quantité d'acide, soit d'un acide plus fort.

Des esters plus efficaces permettent, cependant, une émission acceptable à la température de $+10^{\circ}\text{C}$ comme le montre les résultats du tableau VI-1.

TABLEAU VI-1

Oxalate Température	tri-Cl-2,4,5 P		di-Cl-2,5 P	
	25°C	10°C	25°C	10°C
Intensité maximale	16,38	4,94	4,58	1,08
Intensité au temps :				
5 min.	8,27	4,12	4,24	1,03
10 min.	5,07	2,44	3,03	1,07
20 min.	3,47	1,39	1,85	0,86
30 min.	2,87	1,04	1,40	0,68
60 min.	1,88	0,67	0,88	0,41

Pour ces essais, les conditions opératoires sont les suivantes :

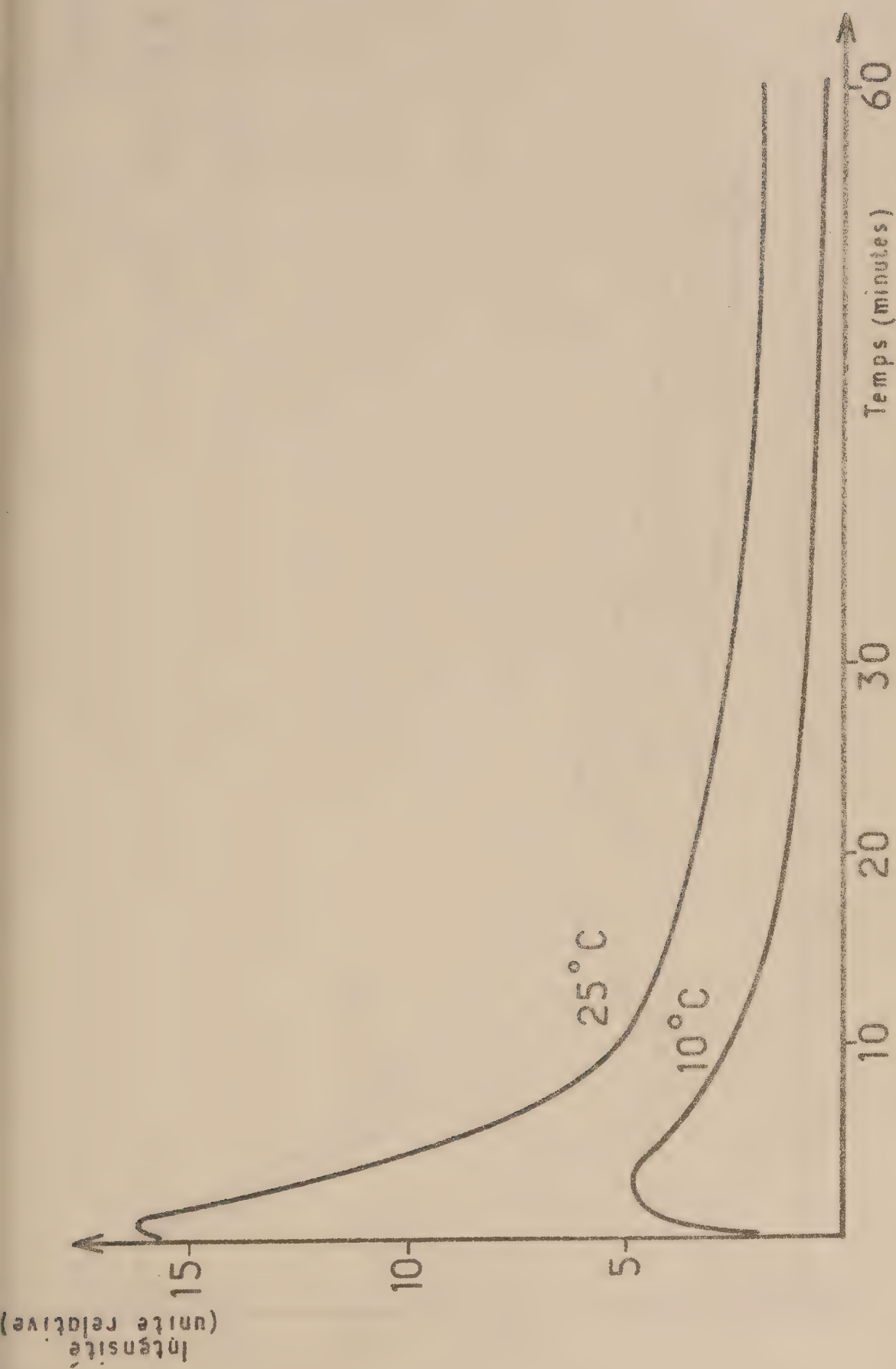
Oxalate	:	10^{-3} mole par litre
Dichloro-9,10 anthracène	:	$0,5.10^{-3}$ mole par litre
Peroxyde d'hydrogène(à 98 % en poids):	:	10^{-3} mole par litre
Catalyseur	{ Acide benzoïque	: $1,66.10^{-2}$ mole par litre
	{ Benzoate de sodium	: 10^{-5} mole par litre

Ces résultats (figures 22 et 23) montrent l'influence prépondérante de la température sur l'émission lumineuse ; nous constatons, d'autre part, que l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle) est l'ester le plus efficace à 25°C comme à 10°C.

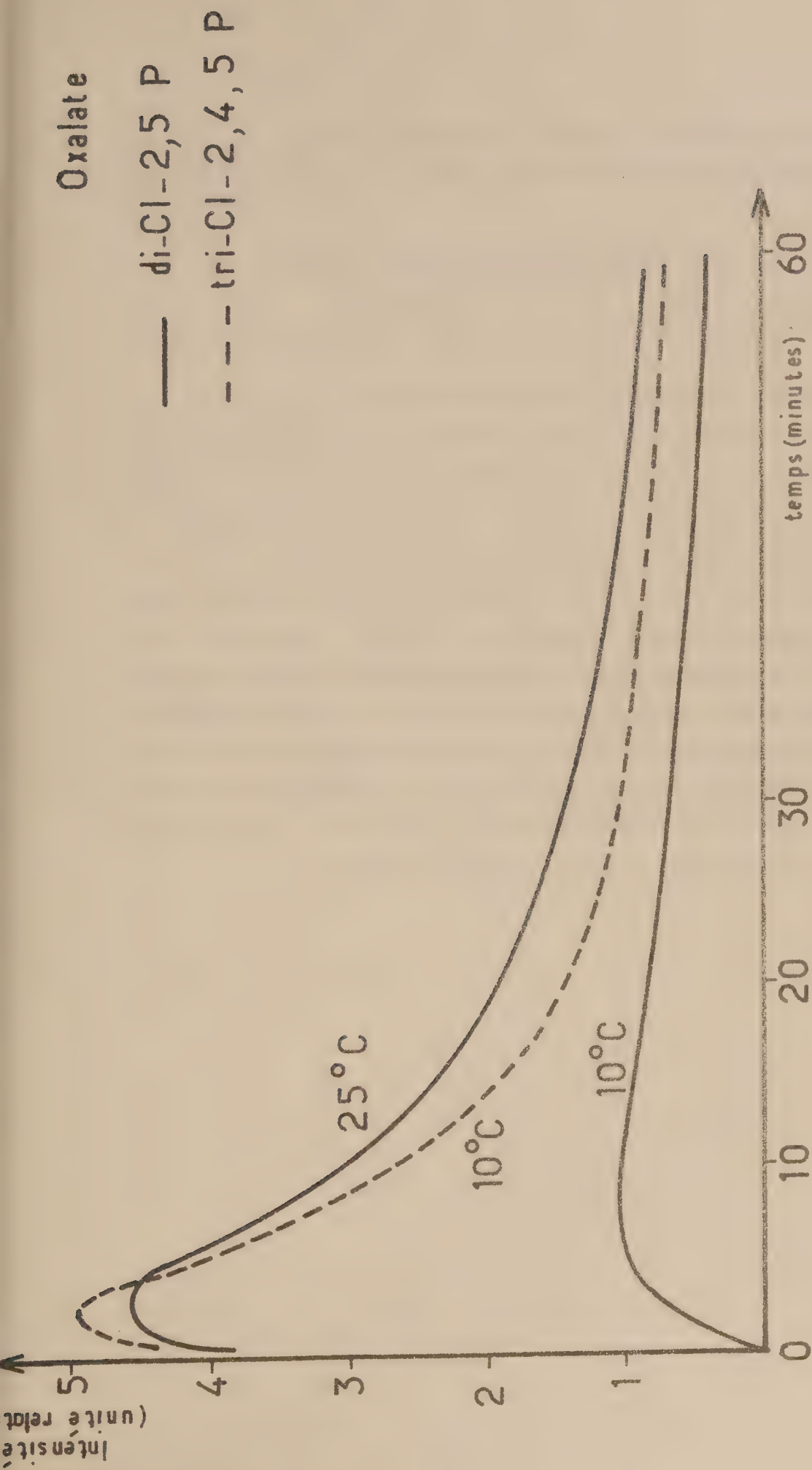
La température influence également la durée d'émission utile : cette caractéristique, malheureusement faible dans les expériences décrites (environ 90 minutes pour l'oxalate le plus actif à 10°C), peut être augmentée très sensiblement en faisant varier soit

- la concentration de l'ester, et réaliser des systèmes chimiluminescents titrant jusqu'à 5.10^{-3} mole par litre en oxalate (soit 5 fois plus concentré que l'expérience ci-dessus)

- la concentration en catalyseur acide. L'utilisation d'une quantité plus grande d'acide benzoïque, tout en diminuant l'intensité maximale, devrait permettre d'augmenter sensiblement la durée d'émission utile.



- Fig. 22 - Influence de la température sur la chimiluminescence de l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5-phényle) -



—Fig. 23— Influence de la température sur la chimiluminescence des oxalates
de bis (trichloro-2,4,5 phényle) et bis (dichloro-2,5 phényle)

Ces suggestions, formulées à partir des résultats donnés au chapitre III, devront toutefois être vérifiées expérimentalement avant d'être appliquées.

VI.-2 Balise fonctionnant entre 0°C et -15°C

La composition des balises capables de fonctionner entre 0°C et -15°C est extrapolée à partir des résultats précédents.

L'intensité maximale de l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle) étant divisée par un facteur supérieur à 3 lorsque la température passe de 25°C à 10°C (tableau VI-1), un nouvel abaissement de la température de 15°C (réaction à -5°C) devrait donc avoir sur l'intensité maximale un effet identique, celle-ci prenant alors une valeur proche de 1,5. Par ailleurs, nous constatons que l'émission chimiluminescente de l'oxalate de bis(dichloro-2,5 phényle) à 25°C est voisine de celle de l'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle) à 10°C (figure 23) ; on peut donc supposer qu'à la température de -5°C, ce dernier ester aura une chimiluminescence voisine de celle de son homologue dichloré à +10°C. Certes, les caractéristiques lumineuses (notamment la durée d'émission utile) sont insuffisantes pour satisfaire aux exigences du cahier des charges, mais néanmoins, les possibilités du mélange chimiluminescent peuvent être sensiblement améliorées par l'augmentation de la concentration en ester.

L'expérience devra vérifier l'exactitude de cette extrapolation.

- CHAPITRE SEPTIEME -

VII.- COULEURS DE LA LUMIERE

Les trois couleurs imposées par le cahier des charges nous obligent à disposer de trois fluorescents différents. En effet, il n'est pas concevable d'utiliser une seule composition chimiluminescente émettant une lumière blanche et de sélectionner la couleur désirée à l'aide d'un filtre, une telle éventualité impliquant une perte très importante de lumière. Nous avons donc recherché trois fluorescents permettant d'émettre les couleurs demandées : vert, jaune et rouge.

VII.-1 Lumière verte

Le fluorescent le plus efficace, dans ce cas, est le pérylène. Cet hydrocarbure aromatique possède un rendement de fluorescence voisin de 1 (50) et nous a donné les intensités chimiluminescentes les plus élevées, comme nous l'avons mis en évidence dans la première partie (paragraphe III-3-2). Toutefois, lors de certaines expériences, nous avons constaté un brunissement anormal de la solution chimiluminescente. Ce changement de couleur, qui est accompagné d'une diminution très sensible des propriétés lumineuses, nous a incité à entreprendre une étude de la stabilité des solutions de ce fluorescent.

VII.-1-1 Stabilité des solutions de pérylène

Cette étude a été réalisée par spectrophotométrie ultra-violette, en suivant les variations d'un des minima d'absorption du pérylène (à 347 nm).

Les solutions du seul fluorescent ne subissent pas de dégradation notable à la température de 20°C. Toutefois, l'addition du catalyseur, favorise une décomposition du fluorescent se traduisant par une augmentation d'absorption et un changement de couleur de la solution. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau VII-1.

La décomposition du fluorescent est donc favorisée par la présence du catalyseur et de l'oxydant, même à la température ordinaire. Une simple analyse spectrophotométrique U.V. ne permet pas de déceler la nature des composés de dégradation formés.

TABLEAU VII-1

Température (a)	Durée de stockage (heures)	Pérylène + catalyseur		Pérylène + catalyseur + oxydant	
		Absorbance	% variation	Absorbance	% variation
20°C	0	0,627		0,619	
	0,5	0,632	1,4	0,621	0,5
	1	0,634	1,7	0,623	0,9
	2			0,624	1,0
	3,5			0,627	2,1
	5	0,635	2,0	0,629	2,5
	7	0,637	2,5	0,633	3,7
	23			0,644	6,6
	28	0,647	5,3		
60°C	4			0,691	19
	15	0,692	16,8		
	24			0,771	40

(a) la même solution de fluorescent, après avoir été étudiée à 20°C est chauffée à 60°C pour accélérer le phénomène.

Le brunissement du mélange réactionnel intervient également lors d'une émission chimiluminescente. En effet, après 15 minutes de réaction, on peut mettre en évidence une dégradation de près de 20 %, celle-ci atteignant 48 % après l'extinction totale de la lumière.

Ces expériences mettent en évidence que le pérylène n'est pas un composé totalement inerte vis-à-vis du catalyseur et de l'oxydant ; de ce fait il devra, dans la mesure du possible, être éliminé de la composition des mélanges chimiluminescents.

VII.-1-2 Autres fluorescents "verts"

Peu de fluorescents efficaces émettent une lumière verte. Les chercheurs de l'American Cyanamid Company préconisent le chloro-1 bis-phényléthynyl-9,10 anthracène (30). Malheureusement, nous n'avons pas étudié ce fluorescent, les matières premières de sa fabrication (selon (49)) ne nous

étant pas parvenues. Toutefois, les recherches américaines, décrites de façon détaillée, laissent supposer que ce fluorescent est bien, à l'heure actuelle, le mieux adapté pour émettre une lumière de couleur verte. Notons, cependant, que ce composé n'est pas totalement inerte dans le milieu chimiluminescent : la présence d'un anti-oxydant, le di-*tert*-butyl-2,6 *p*-crésol, est recommandée.

VII.-2 Lumières jaune et rouge

L'éosine (tétrabromo-2,4,5,7 fluorescéine) et le rose Bengale (tétraiodo-2,4,5,7 tétrachloro-3',4',5',6' fluorescéine) sont utilisés pour émettre respectivement une lumière jaune et rouge.

Ces deux composés ne sont fluorescents qu'à l'état de sel alcalin. Toutefois, leur solubilité dans le phtalate de diméthyle nécessite de les stocker sous forme acide. Dans ce solvant, les fluorescents sont stables : nous n'avons pas décelé de décomposition notable à la température ambiante.

Vis-à-vis de la chimiluminescence, l'acidité supplémentaire introduite dans le milieu réactionnel, par l'intermédiaire de ces fluorescents acides, n'affecte pas les propriétés lumineuses du système. Ainsi, l'oxalate de bis(trichloro-2,4,6 phényle), qui n'est pas l'ester le plus efficace, donne ici d'excellents résultats. A titre d'exemple, nous regroupons dans le tableau VII-2 les caractéristiques de la lumière chimiluminescente obtenue, à 25°C, avec cet oxalate et $0,3 \cdot 10^{-3}$ mole par litre d'éosine.

TABLEAU VII-2

Intensité maximale	Intensité au temps (minutes)						
	10	20	30	45	60	75	105
3,22	3,06	2,62	2,28	1,88	1,57	1,34	1,07

Ces résultats montrent l'intérêt que l'on peut accorder à ce fluorescent pour l'obtention d'une lumière jaune. Dans des conditions identiques, le rose Bengale paraît le fluorescent le mieux adapté pour l'obtention d'une couleur rouge.

- CHAPITRE HUITIEME -

VIII.- STABILITE AU STOCKAGE

Dans ce chapitre, nous regroupons les résultats des expériences définissant la stabilité des solutions d'esters oxaliques et de catalyseur, les fluorescents ayant déjà fait l'objet d'une telle étude. Le peroxyde d'hydrogène, s'il est utilisé pur, peut être considéré comme un composé stable, une légère décomposition pouvant être compensée par l'emploi d'une quantité légèrement excédentaire.

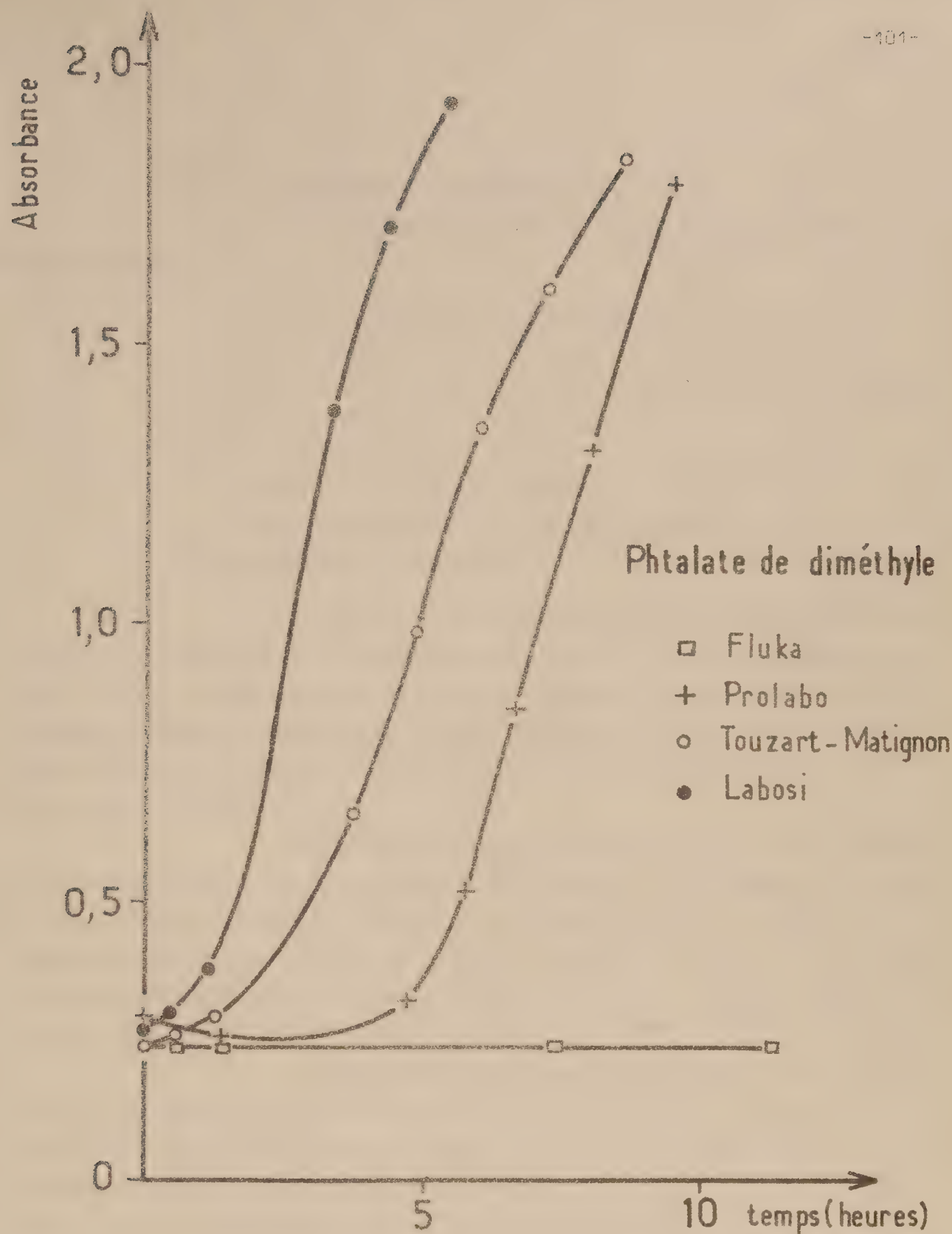
VIII.-1 Stabilité de l'ester oxalique

La stabilité des solutions d'esters oxaliques est, en fait, fonction de la pureté du solvant. Une amélioration de la stabilité au stockage sera donc obtenue par l'emploi d'un solvant pur. Nous tenterons donc de définir une technique de purification du phtalate de diméthyle adaptée aux exigences du cahier des charges, en ce domaine.

L'aptitude au stockage d'un solvant peut être définie en mesurant la décomposition, dans le temps, d'une solution d'oxalate de bis (nitro-2 phényle) (de concentration 5.10^{-4} mole par litre) dans l'échantillon à tester ; cette mesure est effectuée en dosant par spectrophotométrie U.V. (à 353 nm) l' *o*-nitrophénol formé. Afin d'accélérer le phénomène, la solution étudiée est chauffée à 60°C, la vitesse de décomposition étant alors environ 15 fois plus élevée qu'à la température ambiante.

VIII.-1-1 Emploi de solvants sans purification préalable

En premier lieu, nous avons testé des échantillons de phtalate de diméthyle d'origines diverses. Les résultats de ces expériences, exceptionnellement effectuées à 25°C, permettent de constater (figure 24) que les échantillons en provenance de Prolabo, Touzart-Matignon et Labosi ne sont pas directement utilisables en chimiluminescence, car ils décomposent très rapidement l'ester dissous. Par contre, le produit Fluka se révèle de bien meilleure qualité ; mais, compte tenu de son prix très élevé (20 francs le litre contre 5,4 à 7,7 francs pour les autres échantillons) il semble préférable de purifier un produit de qualité technique moins coûteux.



— Fig. 24 — Décomposition à 25° C de l'oxalate de bis (nitro-2 phényle) en solution dans divers échantillons de phtalate de diméthyle —

VIII.-1-2 Purification du solvant

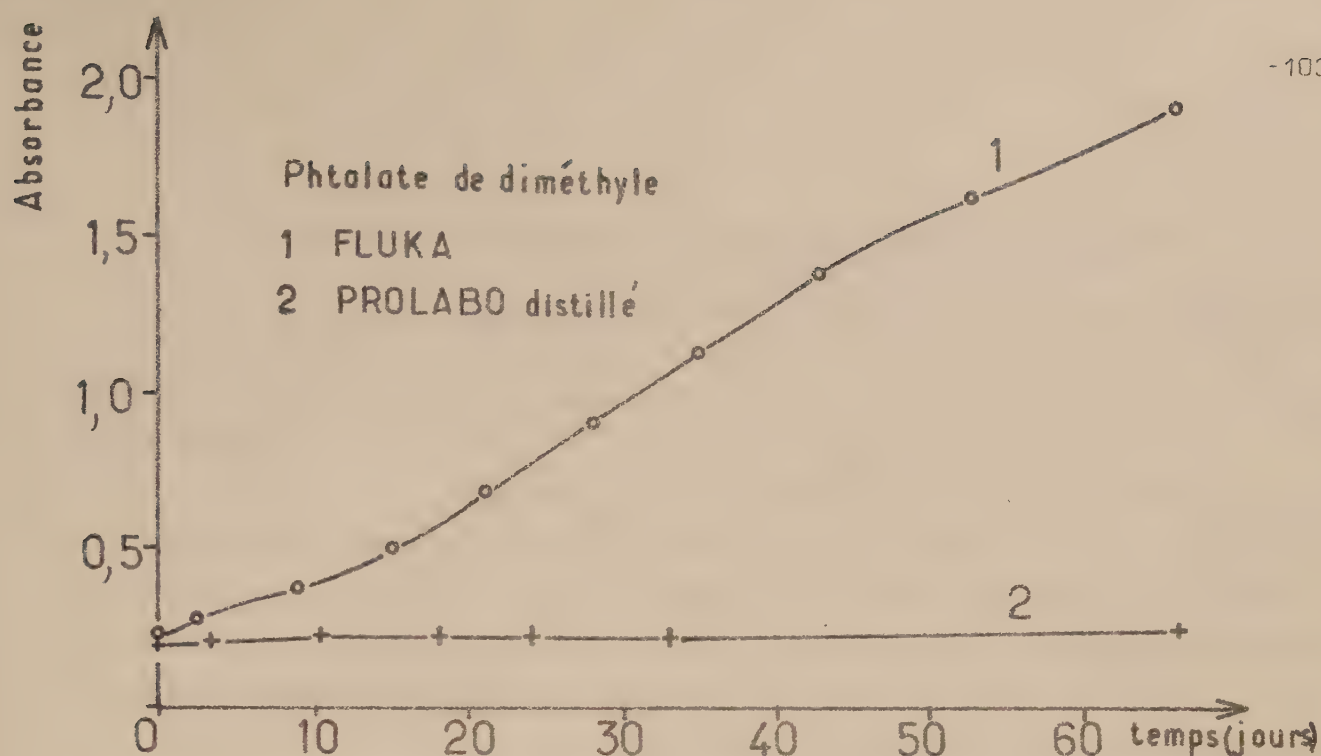
De nombreuses techniques de purification ont été employées, citons :

- distillation fractionnée sous pression réduite
- action de divers desséchants
- traitement au perborate de sodium (technique de purification décrite dans (52))
- traitement à l'hydroquinone
- traitement au sulfite de sodium
- lavages par des solutions acides et basiques
- distillations successives

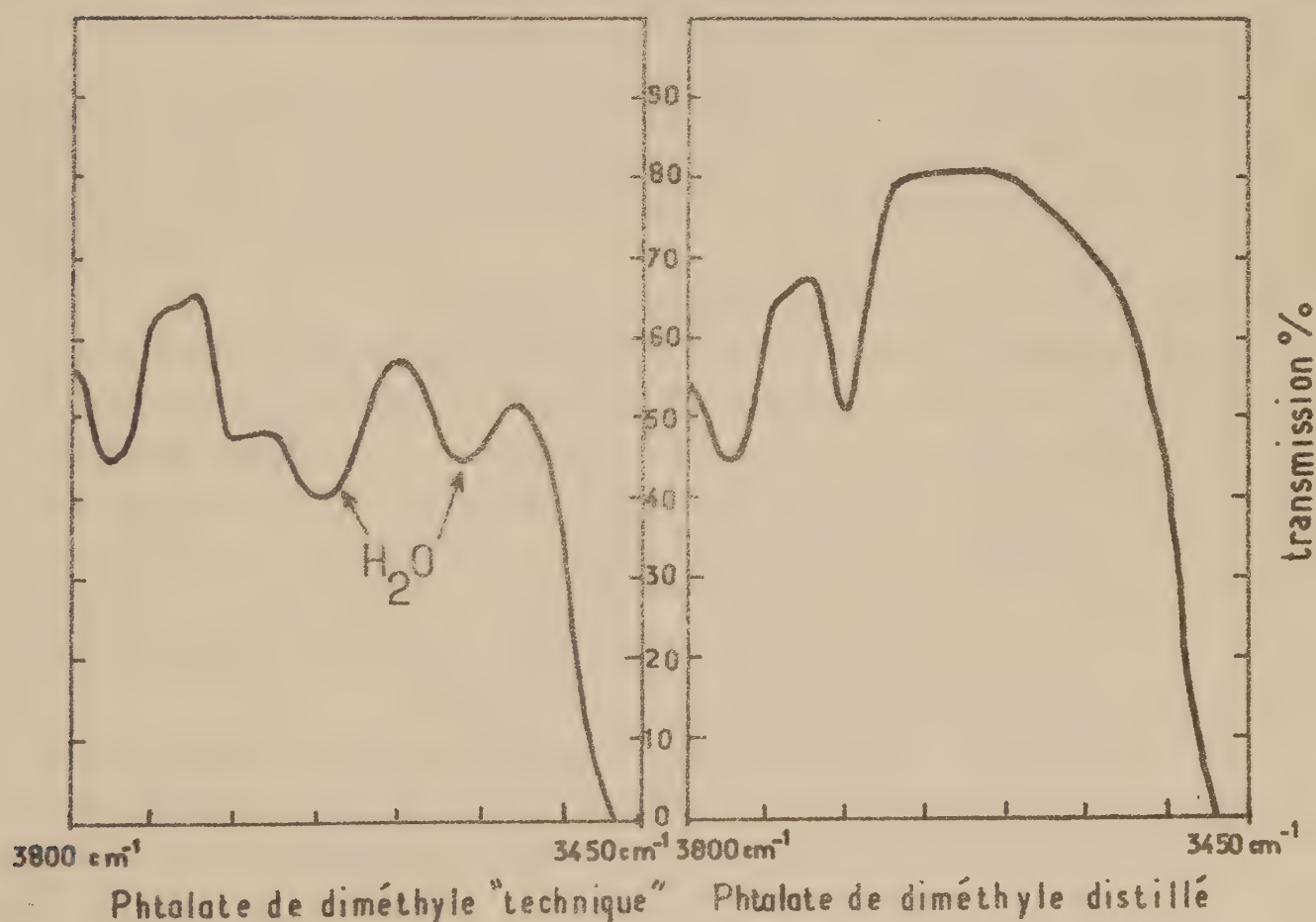
Aucune de ces techniques de purification ne semble conduire à un solvant apte à la conservation des esters oxaliques. Toutefois, un manque évident de reproductibilité dans les résultats obtenus à l'aide de la dernière technique de purification (distillations successives) nous a incité à considérer, non seulement la qualité du solvant, mais également la nature du récipient de stockage.

En effet, une seule distillation sous pression réduite fournit un solvant de très bonne qualité dans lequel la décomposition de l'ester reste faible à condition d'employer un récipient adapté : les résultats (figure 25) des tests accélérés de stockage du solvant Fluka non traité et d'un solvant technique purifié par distillation (un flacon de même nature étant utilisé pour ces 2 expériences) sont très satisfaisants pour ce dernier solvant.

Les spectres infra-rouge (figure 26) montrent l'efficacité de la distillation pour éliminer l'eau du solvant : les deux pics (à 3650 cm^{-1} et 3570 cm^{-1}) présents dans le solvant de qualité "technique" ont totalement disparu après distillation. Rappelons que le phtalate de diméthyle est un composé hygroscopique ; des précautions doivent donc être prises pour éviter tout contact du solvant distillé avec l'eau ou l'humidité atmosphérique.



- Fig. 25 - Décomposition à 60°C de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) en solution dans deux échantillons de phtalate de diméthyle -



- Fig. 26 - Phtalate de diméthyle - Spectres infra-rouge -

VIII.-1-3 Influence de la nature du flacon de stockage

Nous avons montré précédemment qu'une purification efficace du solvant devenait totalement illusoire dans la mesure où la nature du flacon de stockage peut elle-même entraîner une décomposition de l'ester oxalique dissous.

Dans les expériences décrites ci-dessous, nous étudions, à l'aide du test accéléré décrit précédemment, l'influence de la nature du récipient sur la stabilité de l'ester dissous. Pour éviter les effets de surface, les flacons en verre ont été traités par le mélange sulfochromique et les récipients en matière plastique ont été lavés à l'acide nitrique à 35 %.

Les résultats de ces essais (tableau VIII-1) indiquent le pourcentage de décomposition en fonction du temps. Il apparaît que le verre Jena G20 est le matériau le mieux adapté pour contenir les solutions d'esters oxaliques.

VIII.-1-4 Stabilité de l'ester et activité chimiluminescente

Après avoir défini les meilleures conditions de stockage des esters oxaliques (solvant purifié par distillation et récipient en verre Jena G20), nous nous sommes assurés que la faible décomposition de l'ester oxalique n'entraînait pas une perte trop importante des caractéristiques chimiluminescentes.

Pour cela, nous stockons à 60°C trois solutions d'esters (les oxalates de bis(nitro-2 phényle), de bis(dichloro-2,4 phényle) et de bis(trichloro-2,4,6 phényle) et, à intervalles réguliers, nous mesurons leur activité chimiluminescente. Les résultats (tableau VIII-2) sont surprenants : pour tous les oxalates, la chimiluminescence en fin de test est plus élevée que celle qui est mesurée initialement. La décomposition finale de l'oxalate de bis(nitro-2 phényle) (7,4 %) mesurée par spectrophotométrie U.V. est en accord avec les résultats précédents (tableau VIII-1).

En conclusion, le verre Jena G20 constitue le matériau le mieux adapté à la conservation des solutions d'esters oxaliques. En effet, il ne produit qu'une très légère décomposition du soluté, décomposition n'entraînant pas une diminution sensible des propriétés chimiluminescentes.

TABLEAU VIII-1

Durée de stockage à 60°C		JENA		PYREX		NC 27		VERRE ordinaire		VERRE ordinaire traité(a)		ELTEX	
à 20°C		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
4 j.	2 m.	0,4	0,6	1,6	2,95	0,65	0,7	15,7	15,4	0,35	0,6	21,4	19,8
11 j.	5,5 m.	0,55	0,8	2,3	3,7	1,3	1,05	42,8	47,1	14,5	26	32,5	29,6
17 j.	8 m.	0,6	0,95	3,35	4,4	1,8	1,75	68,4	74,8	26,8(b)	61,5(b)	38,3	33,5
25 j.	1 an	0,7	1,2	15,4	13,3	13,1	11,2			28,2(b)	74,5(b)	42,8	37,4
86 j.	3 ans 6 m.	7,7	6,3	23,8	31,0	35,2	21,2			81,5(b)		73,5	66,5
112 j.	4 ans 8 m.	13,3	10,3	26,0	32,9	37,0	22,0						

- (a) les flacons sont traités au diméthyl dichlorosilane (produit en solution dans le trichloro-1,1,1 éthane, provenance BDH); après ce traitement, un film protecteur de silicone est déposé à la surface du verre.
- (b) le solvant adhère à la surface du verre ; ceci indique la destruction du film protecteur de silicone par le phtalate de diméthyle.

Origine des différents flacons :

- JENA : verre de type G20 fabriqué par SCHOTT et GEN (Mayence-R.F.A.)
- PYREX : flacon fabriqué par SOVIREL (Paris)
- NC 27 : verre fabriqué par les Cristalleries et Verreries Réunies de Choisy-le-Roi
- VERRE ordinaire : flacon en provenance des Ets BOURSEUIL (Tours)
- ELTEX : flacon en polyéthylène basse pression fabriqué par KARTELL (Milan-Italie)

1711

TABLEAU VIII-2

Oxalate de bis(nitro-2 phényle)			
mesures \ Durée de stockage	0	8 jours	70 jours ^(a)
Intensité maximale	7,60	9,04	8,33
Temps (min.) pour I =			
6,0	2,5	3,5	3
4,0	6	9	7
2,0	23	30	26
1,5	35	44	40
1,0	56	63	59
0,8	66	77	71
0,6	81	92	86
0,4	102	114	109

Oxalate de bis(dichloro-2,4 phényle)			
mesures \ Durée de stockage	0	8 jours	70 jours ^(a)
Intensité maximale	0,64	0,755	0,755
Temps (min.) pour I =			
I max.	42	42	37
0,7	-	70	65
0,6	67	103	95
0,5	105	138	130
0,4	152	186	175

Oxalate de bis(trichloro-2,4,6 phényle)			
mesures \ Durée de stockage	0	8 jours	70 jours ^(a)
Intensité maximale	0,92	0,92	1,01
Temps (min.) pour I =			
I max.	16	18	14
0,9	-	-	51
0,8	55	61	80
0,7	81	83	96
0,6	96	98	117
0,5	142	157	200

(a) un stockage de 70 jours à 60°C correspond à 2 ans et 10 mois à 25°C

VIII.-2 Stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur acido-basique en solution dans les esters phtaliques est étudiée afin de répondre aux deux questions suivantes : le solvant est-il attaqué par le catalyseur, et quelles sont alors les conséquences sur les caractéristiques lumineuses du système chimiluminescent ?

Pour mettre en évidence l'action du catalyseur sur le solvant, nous avons tenté de doser l'alcool formé lors de la décomposition du phtalate. Le solvant, en perturbant les techniques de dosage utilisées, a malheureusement rendu cette détermination impossible.

Toutefois, nous avons pu répondre à la deuxième question. Pour cela, une solution du catalyseur (constituée par $5,25 \cdot 10^{-2}$ mole par litre d'acide chloro-2 benzoïque et $1,8 \cdot 10^{-4}$ mole par litre de chloro-2 benzoate de sodium en solution dans le phtalate de diéthyle) est divisée en deux fractions : l'une stockée à 60°C, l'autre à -10°C. Dans ces conditions, on peut considérer la décomposition de la solution stockée à -10°C comme pratiquement nulle, cette solution pouvant alors servir de référence. Après 54 jours, soit l'équivalent de 2 ans et 2 mois de stockage à 25°C, on mesure les caractéristiques lumineuses d'un même système chimiluminescent amorcé par l'une ou l'autre des deux solutions de catalyseur (figure 27). La différence d'intensité maximale entre les deux expériences est élevée : 17 % ; par contre, la durée d'émission utile est identique pour les deux mesures. Ces résultats prouvent qu'un stockage à 60°C est responsable d'une diminution de la concentration de catalyseur, cependant, on peut considérer que cette diminution est sans conséquence sur les caractéristiques du mélange chimiluminescent.

Toutefois, pour éliminer cette décomposition, il serait sans doute possible :

- soit d'utiliser une quantité plus grande de catalyseur basique pour compenser la décomposition ;
- soit d'employer un ester phtalique plus inerte vis-à-vis des bases que le phtalate de diéthyle. Par exemple, le phtalate de dibutyle, déjà préconisé au paragraphe V-1-4, résiste mieux que son homologue diéthylé à l'hydrolyse.

Cette dernière solution, de loin préférable à la première, devra néanmoins être vérifiée expérimentalement.

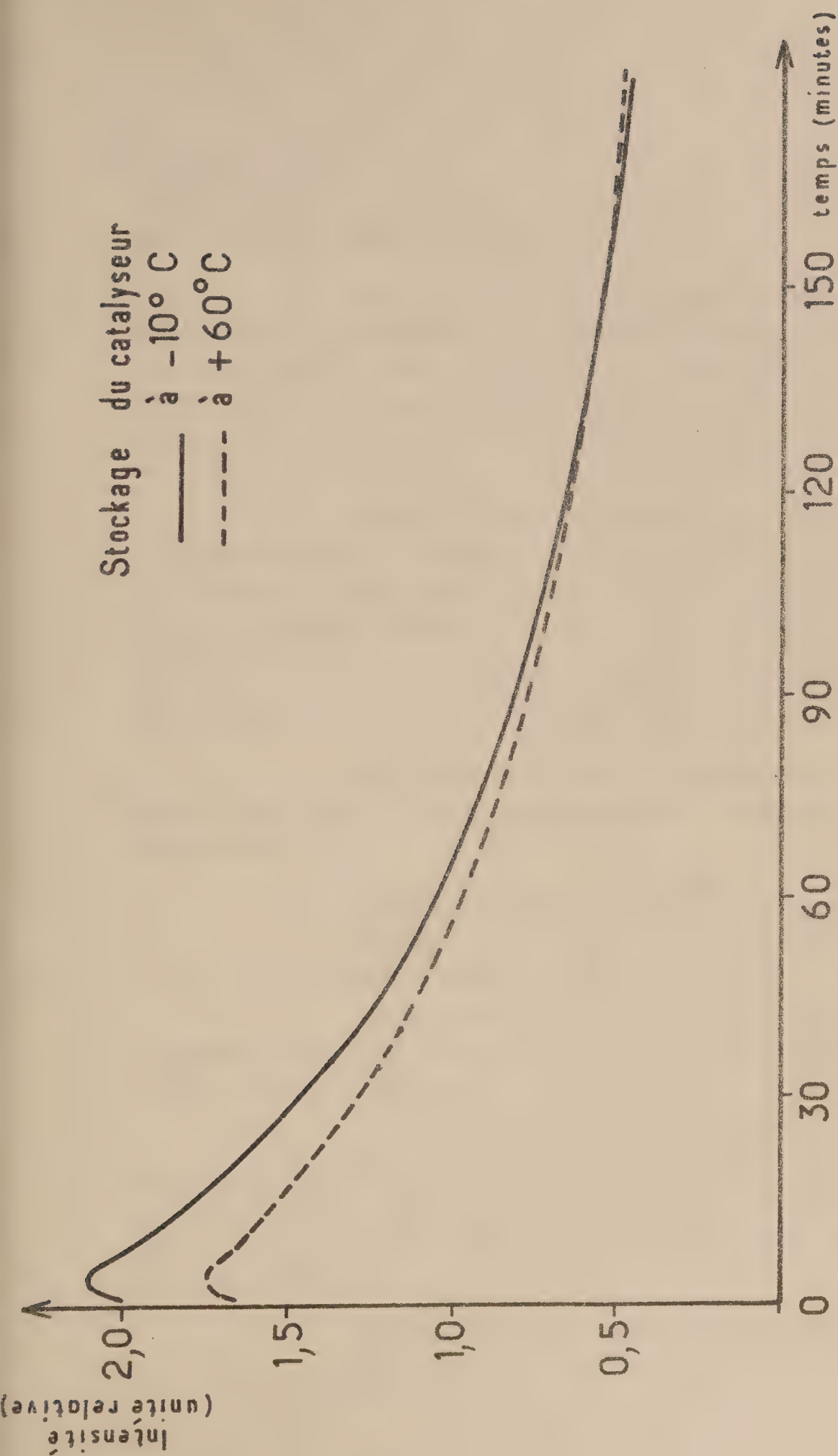


Fig. 27_ Chimiluminescence amorcée par deux solutions de catalyseur _

- CHAPITRE NEUVIEME -

IX.- DEFINITION FINALE DE LA BALISE

Les résultats exposés dans cette deuxième partie, permettent de définir la composition d'une première génération de balises. Toutefois, nous avons constaté, que des améliorations pouvaient donner naissance à une deuxième génération de systèmes chimiluminescents de caractéristiques lumineuses bien supérieures à celle de la première. Cette dernière génération trouvant alors tout naturellement, un emploi dans le balisage des itinéraires.

Avant de définir la composition des solutions chimiques de la première génération de balises, rappelons que celles-ci sont formées de trois ampoules de verre contenant respectivement la solution d'ester, l'oxydant et le mélange fluorescent-catalyseur. Très récemment, des utilisateurs potentiels nous ont fait part de leur préférence pour un dispositif composé uniquement de deux solutions chimiluminescentes ; la mise au point de ce dispositif pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure.

Les balises destinées à la signalisation des itinéraires peuvent donc utiliser les compositions suivantes définies au cours des présents travaux :

Fonctionnement entre 0°C et 20°C

- Solution $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre d'oxalate de bis(trichloro-2,4,5 phényle) dans le phtalate de diéthyle.

- Solution $2 \cdot 10^{-2}$ mole par litre de peroxyde d'hydrogène (préparée à partir d'un peroxyde très pur, titrant par exemple 98 % en poids dans le phtalate de diéthyle).

- Solution contenant un fluorescent (fonction de la couleur désirée) et le catalyseur. Ce dernier, quelle que soit la nature du fluorescent, est constitué d'acide benzoïque 0,1 mole par litre et d'hydroxyde de sodium (ou de benzoate de sodium) $3 \cdot 10^{-5}$ mole par litre en solution dans le phtalate de dibutyle.

Les fluorescents capables d'émettre les couleurs fixées par le cahier des charges sont :

- le chloro-1 bis-phényléthynyl-9,10 anthracène : $1,06.10^{-2}$ mole par litre (couleur verte)
- l'éosine (tétrabromo-2,4,5,7 fluorescéine) sous sa forme acide : $0,3.10^{-3}$ mole par litre (couleur jaune)
- le rose Bengale (tétraiodo-2,4,5,7-tétrachloro-3',4',5',6' fluorescéine) sous sa forme acide : $0,3.10^{-3}$ mole par litre (couleur rouge).

Remarquons qu'il est sans doute possible de remplacer le phtalate de diéthyle par son homologue dibutylé dans la composition des solutions de l'ester et de l'oxydant. De plus, rappelons que les chercheurs de l'American Cyanamid Company recommandent l'emploi de 0,22 g/litre (10^{-3} mole par litre) de di-*tert*-butyl-2,6 *p*-crésol pour stabiliser la solution du fluorescent vert.

Fonctionnement entre -15°C et 0°C

La composition probable de la balise pouvant fonctionner entre -15°C et 0°C est voisine de celle de la précédente, seul le catalyseur, composé d'une solution 5.10^{-2} mole par litre d'acide benzoïque et 3.10^{-5} mole par litre d'hydroxyde de sodium (ou de benzoate de sodium), est différent ; les autres compositions sont identiques. Les remarques précédemment formulées restent également applicables à ce système chimiluminescent.

Les compositions ci-dessus ont été définies à partir des résultats décrits dans ce mémoire. Toutefois, nous avons attiré l'attention sur les possibilités d'améliorations sensibles des propriétés lumineuses de ces systèmes. Ces améliorations pourraient conduire à l'obtention de nouvelles sources lumineuses.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) B. RADZISZEWSKI, Ber., 1877, 10, 70.
- (2) E.H. WHITE et M.J.C. HARDING, Photochem. and Photobiol., 1965, 4, 1129.
- (3) E. WEDEKIND, Chem. Zbl., 1906, 30, 921.
- (4) H. KAUTSKY et H. ZOCHAR, Z. Physik., 1922, 9, 267.
- (5) L. MALLET, C.R. Acad. Sci., 1927, 185, 352.
- (6) H.O. ALBRECHT, Z. phys. Chem., 1928, 136, 321.
- (7) K. GLEU et W. PETSCH, Angew. Chem., 1935, 48, 57.
- (8) A. ETIENNE, Traité de Chimie Organique, 1^{ère} édition, Masson et C^{ie}, Paris, 1949, T.17, p.1299.
- (9) A.H. COOK, J. chem. Soc., 1938, p.1774 et 1845.
- (10) R.L. PRUETT, J.T. BARR, K.E. RAPP, C.T. BAHNER, J.D. GIBSON et R.H. LAFFERTY, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3646.
- (11) R.F. VASIL'EV, Nature, 1962, 196, 668.
- (12) E.Mc KEDOWN et W.A. WATERS, Nature, 1964, 203, 1063A.
- (13) E.A. CHANDROSS et F.I. SONNTAG, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 5350.
- (14) M.M. RAUHUT, B.G. ROBERTS et A.M. SEMSEL, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3604.
- (15) L.J. BOLLYKY, R.H. WHITMAN, B.G. ROBERTS et M.M. RAUHUT, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6523.
- (16) L.J. BOLLYKY, R.H. WHITMAN et B.G. ROBERTS, J. org. Chem., 1968, 33, 4266.
- (17) D.R. MAULDING, R.A. CLARKE, B.G. ROBERTS et M.M. RAUHUT, J. org. Chem., 1968, 33, 250.
- (18) L.J. BOLLYKY, B.G. ROBERTS, R.H. WHITMAN et J.E. LANCASTER, J. org. Chem., 1969, 34, 836.
- (19) M.M. RAUHUT, L.J. BOLLYKY, B.G. ROBERTS, M. LOY, R.H. WHITMAN, A.V. IANNOTTA, A.M. SEMSEL et R.A. CLARKE, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 6515.

- (20) H.F. CORDES, H.P. RICHTER et C.A. HELLER, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 7209.
- (21) J.J. DECORPO, A. BARONAVSKI, M.V. Mc DOWELL et F.E. SAALFELD, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 2879.
- (22) M.M. RAUHUT, Accounts of Chem. Res., 1969, 2, 80.
- (23) W.H. RICHARSON, J.W. PETERS et W.P. KONOPKA, Tetrahedron Letters, 1966, 45, 5531.
- (24) J.J. BASSELIER et J.P. LE ROUX, Bull. Soc. chim., 1971, p.4443.
- (25) F. Mc CAPRA, Chem. Comm., 1968, p.155.
- (26) K.R. KOPECKY et C. MUMFORD, Canad. J. Chem., 1969, 47, 709.
- (27) E.H. WHITE, J. WIECKO et D.F. ROSWELL, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5194.
- (28) AMERICAN CYANAMID COMPANY, brevet français n° 1.547.376, 1968.
- (29) B. ROBERTS et M.M. RAUHUT, brevet US n° 3.691.085, 1972.
- (30) M.M. RAUHUT et A.G. MOHAN, Chemiluminescent systems. Development of high light capacity formulations, Repport n° AD 755221, US Department of Commerce, National Technical Information Service, Springfield (Virginia) USA, 1972.
- (31) J. LEE et H.H. SELIGER, Photochem. and Photobiol., 1965, 4, 1015.
- (32) C.E. WHITE, M. HO et E. WEIMER, Anal. Chem., 1960, 32, 438.
- (33) C.A. PARKER, Proc. Roy. Soc., 1953, A220, 104.
- (34) C.G. HATCHARD et C.A. PARKER, Proc. Roy. Soc., 1956, A235, 518.
- (35) C.E. WHITE et R.J. ARGAUER, Fluorescence Analysis, M. DEKKER, New-York, 1970.
- (36) E. LIPPERT, W. NAGELE, I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, U. STAIGER et W. VOSS, Z. anal. Chem., 1959, 170, 1.
- (37) J.W. BAKER et I. SCHUMACHER, J. chem. Engng Data, 1964, 9, 584.
- (38) Y.A. IVASHCHENKO, V.P. AKKERMANN et S.D. MOSCHITSKII, Zh. obshch. Kim., 1963, 33, 3829.
- (39) P. PRINGSHEIM, Fluorescence and phosphorescence, Interscience Publishers Inc., New-York, 1949.

- (40) Y. LE GRAND, Optique physiologique, 2^{ème} édition, Masson et C^{ie}, Paris, 1972, T.II, p.68.
- (41) L. HORNER et E. JURGENS, Angew. Chem., 1958, 70, 260.
- (42) K.B. WIBERG, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 2519.
- (43) J. MATHIEU et R. PANICO, Mécanismes réactionnels en chimie organique, Hermann, Paris, 1970, pages 215-221.
- (44) S.L. JOHNSON, Adv. phys. org. Chem., 1967, 5, 237.
- (45) D.K. BANERJEE et C.C. BUDKE, Anal. Chem., 1964, 36, 792.
- (46) H. GUIRAUD et F. CROMMELYNCK, Bull. Soc. chim. 1975, 521.
- (47) AMERICAN CYANAMID COMPANY, demandes de brevets U.S. n° 485.920, 489.748 et 491.896, 1965 ; n°520.044, 520.052, 547.761 et 547.782, 1966.
- (48) Brevet japonais n° 9573, 1959. Chem. Abstr., 1963, 59, 9906b.
- (49) G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOW, Dissociation constants of organic acids in aqueous solution, Butterworths, Londres, 1961.
- (50) I.B. BERLMAN, Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules, Academic Press, New-York, 1965, p.175.
- (51) W. RIED, W. DONNER et W. SCHLEGELMILCH, Chem. Ber., 1964, 94, 1051.
- (52) Brevet américain n°2.197.546, 1939.

VU :
Le Président de la Thèse

M.KERFANTO

VU :
Le Directeur de Thèse

C.R.GUERILLOT

VU et APPROUVE
RENNES, le
Le Directeur de l'U.E.R.

J.MEINNEL

VU et POUR AUTORISATION DE SOUTENANCE
RENNES, le
Le Président de l'Université de RENNES.

R. DABARD

